ÜBER DIE EPITAKTISCHE AUFWACHSUNG VON BLEIGLANZ AUF PYRIT

Cristina Maria Wiedemann

1980

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535726_0031

ÜBER DIE EPITAKTISCHE AUFWACHSUNG VON BLEIGLANZ AUF PYRIT

INAUGURAL - DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DES DOKTORGRADES

DER

FAKULTÄT FÜR GEOWISSENSCHAFTEN

DER

LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT MÜNCHEN

VORGELEGT VON

CRISTINA MARIA WIEDEMANN

MÜNCHEN 1980

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. BERICHTERSTATTER : Prof. Dr. D. D. KLEMM

2. BERICHTERSTATTER : Prof. Dr. H. JAGODZINSKI

TAG DER MÜNDLICHEN PRÜFUNG : 25.November 1980

V O R W O R T

Das Thema zur vorliegenden Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. A. MAUCHER angeregt, der auch die Pyrit - Bleiglanzproben von Rio Marina/Elba aus seiner Sammlung zur Verfügung stellte. Die Betreuung des Themas übernahm freundlicherweise Herr Prof. Dr. D. D. KLEMM, der mit stetem Interesse Anteil am Fortgang der Arbeit hatte und wesentlich zu ihrem Gelingen beitrug.

Die Durchsicht des Manuskriptes besorgte Herr Prof. Dr. H. JAGODZINSKI, der mir ebenso wie Herr Dr. D. WOLF durch kritische Diskussionen und Hinweise bei der Abhandlung des Themenkreises eine wertvolle Unterstützung war und mir zudem die Möglichkeit gab, die röntgenographischen Untersuchungen am Mineralogisch-Kristallographischen Institut durchführen zu können.

Große Hilfsbereitschaft sowie fachliche Beratung bei Geländebegehungen in Elba erfuhr ich von Dr. B. LAMMERER und J. WAGNER.

An der Universidade Federal do Rio de Janeiro standen mir Frau Prof. Dr. J. CASSEDANNE und Herr Dr. H. SCHORSCHER zur Seite, Herr P. BONAPACE unterstützte mich bei der Datenverarbeitung.

Die Forschungszentren der PETROBRÁS S.A. (CEMES), ELETROBRÁS S.A (CEPEL), C.P.R.M. (CETEM) und NUCLEBRÁS S.A. stellten mir freundlicherweise und uneigennützig ihre Laboratorien zur Verfügung.

Während der Bearbeitung der Dissertation gewährte mir das CONSELHO NACIONAL DE PESQUISAS (CNP), Brasilien ein zweijähriges Stipendium. Der Abschluß der Arbeit wurde durch die Bewilligung eines halbjährigen Stipendiums des brasilianischen Kultusministeriums, CAPES für den Aufenthalt in Deutschland ermöglicht.

Allen genannten Personen und Institutionen möchte ich an dieser Stelle meinen besonderen Dank aussprechen.

Darüberhinaus haben viele Freunde in Brasilien und Deutschland und insbesondere mein Mann ANDREAS in vielfältiger Weise zur Fertigstellung der Arbeit beigetragen, wofür ich allen herzlich danke.

INHALT Seite

Zusammenfassung, Abstract, Resumo 6

I - EINLEITUNG 9

1. Problemstellung 9

2. Zum Phänomen Epitaxie 9

3. Epitaxie im System Pyrit-Bleiglanz .. 15

4. Das untersuchte Mineralsystem in seinem geologischen Zusammenhang 19

4.1 Geologischer Überblick der Lagerstätte Rio Marina, Elba / Italien 19

4.2 Geochemische Daten 20

4.3 Das Hot-Wall-Epitaxy-Verfahren bei der Herstellung von PbS-Schichten ... 21

4.4 Diskussion der Literatur-Ergebnisse im geologischen Zusammenhang 24

II - MAKROSKOPISCHE BESCHREIBUNG DER PROBEN ... 26

1. Beschreibung der Pyrit-Wirtkristalle 26

1.1 Fläche (100) 27

1.2 Fläche (210) (h k 0) 27

1.3 Fläche (111), (321), (h k l) 30

2. Beschreibung der Gastkristalle (Bleiglanz) 30

III - MIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN 33

1. Pyrit 33

1.1 Auflichtmikroskopie 33

1.2 Gonimetrische Messungen und Dreidimensionale Beobachtungen 34

2. Bleiglanz 40

2.1 Anschliffe 40

2.2 Dreidimensionale Beobachtung 40

IV - RASTERELEKTRONENMIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG 42

1. Theoretische Grundlage 42

2. Topographie der Wirtoberfläche 44

2.1 Fläche (100) 44

2.2 Fläche (210) 46
2.3 Fläche (321) 49
2.4 (h k l)-Ebenen des II. Diploids 49
2.5 (111)-Ebenen 54
3. Untersuchung der Aufwachsungsschicht 54
3.1 Aufwachsungen auf (100) 54
3.2 Aufwachsungen auf (210) 57
3.3 Aufwachsungen auf (111), (321) und (h k l)-Flächen 62
4. Diskussion 68

V - GEOMETRISCH-KRISTALLOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN 74
1. Feststellung und Orientierung der Epitaxie 74
1.1 LAUE-Aufnahmen des Pyrits 74
1.2 LAUE-Aufnahmen der Aufwachsung auf (100) Pyrit 75
1.3 LAUE-Aufnahmen der Aufwachsung auf (210) 83
2. Diskussion der Ergebnisse 83
3. Erstellung des epitaktischen Gesetzes 86
4. Vergleich mit bisherigen Daten 87

VI - KRISTALLCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN 88
1. Grundlagen 88
1.1 Die Pyritstruktur 88
1.2 Die Bleiglanzstruktur 91
2. Ergebnisse 94
2.1 Zellparameter des Pyrits 94
2.2 Zellparameter des Bleiglanzes 96
3. Diskussion der kristallchemischen Daten 96

VII - SCHLUSSFOLGERUNGEN 99
1. Über die Kontrollparameter des Phänomens Epitaxie 99
1.1 Die Oberflächenbedingungen der Trägersubstanz 99
1.2 Die Beweglichkeit der Kristallkeime auf der Oberfläche 99

1.3 Die "coalescence" der Anfangskeime ... 99

1.4 Der Grad der Netzebenenübereinstimmung zwischen Trägersubstanz und Aufwachsung 99

2. Diskussion der eigenen Ergebnisse im Rahmen von 1. 105

2.1 Topographische Bedingungen im untersuchten Mineralsystem Pyrit, Bleiglanz und ihr Einfluß auf die Orientierung der Epitaxie 105

2.2 Über die ein- und zweidimensionale Strukturanalogie zwischen Pyrit und Bleiglanz 106

2.2.1 Mathematische Grundlage 106

2.2.2 Abweichungen im System Pyrit-Bleiglanz 110

3. Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlußfolgerungen 115

VIII LITERATURVERZEICHNIS 117

BILDANHANG

ZUSAMMENFASSUNG

Das Studium der Bibliographie über die Aufwachsungen von Bleiglanz auf Pyrit hat bestätigt, daß die bis jetzt bekannten Aufwachsungsgesetze bei Natursystemen wie folgt lauten :

- *(100) [001] Pyrit // (111) [$\bar{1}$10] Bleiglanz*
- *(100) [010] Pyrit // (100) [$\bar{1}$10] Bleiglanz*

Bei der Untersuchung von Pyritkristallen mit PbS-Überzug aus der Grube Rio Marina / Elba / Italien konnte ein weiteres Aufwachsungsmodell erstmals erkannt werden :

- *(100) [011] Pyrit // (111) [$\bar{1}$10] Bleiglanz*
- *(100) [0$\bar{1}$1] Pyrit // (111) [$\bar{1}$10] Bleiglanz*

Auf (210), (111) und (321) des Pyrits wird die Aufwachsung von der Topographie der Trägeroberfläche stark beeinflußt : Bleiglanz wächst parallel zu Unregelmäßigkeiten der Oberfläche (Keimbildung induziert durch Defekte der Oberfläche). Jedoch wurde auf (210) - Pyrit trotz aller Störungsfaktoren die gleiche Orientierung wie auf (100) - Pyrit festgestellt.

Die Aufwachsung auf (100) ist dadurch charakterisiert, daß die Bleiglanzkristalle in bezug auf die Topographie des Pyrits gedreht wachsen.

Die theoretische strukturelle Wechselwirkung zwischen den zwei Oberflächen (100) - Pyrit und (111) - Bleiglanz wurde durch Datenverarbeitung der Pyritstruktur diskutiert. Es wurde festgestellt, daß bei den zwei erkannten Orientierungen eine Parallelität zwischen den Hauptbindungsvektoren der Bleiglanzstruktur nach [01$\bar{1}$] und [$\bar{1}$01] und Aufstoßungsrichtungen der Hauptbindungsvektoren auf der (100)-Pyritoberfläche vorhanden ist. Dies könnte für die strukturelle Erklärung der Aufwachsung von Bedeutung sein.

Resumo

Duas leis de crescimento epitático eram conhecidas até o momento no sistema natural pirita (FeS_2) e galena (PbS), onde pirita = substrato:
- (100) 001 Pirita // (111) $\bar{1}$10 Galena
- (100) 010 Pirita // (100) $\bar{1}$10 Galena

O estudo cristalográfico-mineralógico de cristais de pirita da mina de Rio Marina/Elba/Itália permitiu a descrição de um epicrescimento da fase galena segundo às seguintes leis:
- (100) 011 Pirita // (111) $\bar{1}$10 Galena
- (100) 0$\bar{1}$1 Pirita // (111) $\bar{1}$10 Galena

A orientação dos cristais de galena sobre as faces (210), (111) e (321) da pirita é relacionada às condições topográficas do substrato: nucleação condicionada a defeitos. Sobre (100), no entanto, a orientação dos cristalitos é discordante em relação às estrias de dissolução e crescimento da pirita.
O estudo dos parâmetros fisico-quimicos de controle de epicrescimento permitiu uma correlação entre parâmetros geológicos e a gênese do crescimento epitático:
-PbS cristalizou-se a partir da fase vapor sobre cristais de pirita preaquecidos (condições hidrotermais de cristalização = HOT WALL EPITAXY). Tal fenômeno propiciou uma superfície relativamente pura e localmente perfeita no substrato, assim como uma orientação do epicrescimento função da interação entre as duas redes cristalinas.

Abstract

A new epitaxial overgrowth law of galena on pyrite is described.
A collection of pyrite crystals from RIO MARINA/ELBA/ITALY was studied by means of mineralogical and crystallographic methods. The epitaxial laws of the system are:
- (100) 011 pyrite // (111) $\bar{1}$10 galena
- (100) 0$\bar{1}$1 pyrite // (111) $\bar{1}$10 galena
The role of the topographic elements of the substrate and its relation to the overgrowth are described and discussed for (210), (111) and (321)-faces. Galena crystals growing on (100)-pyrite are rotated against the topography of the substrate. This phenomenon is possibly due to a cristallization under higher temperatur conditions.
The geological parameters which controlled the overgrowth are also considered.

I. - EINLEITUNG

1. PROBLEMSTELLUNG

Aus der Sammlung von Prof. ALBERT MAUCHER wurden 35 Proben von Pyritkristallen ausgesucht, die die Aufwachsung einer fremden Mineralphase (Bleiglanz) zeigen.

Die Proben stammen aus RIO MARINA / ELBA / ITALIEN. Dabei stellte sich die Frage, ob es sich um eine orientierte Verwachsung handelt.

Es sollte versucht werden, die spezifischen mineralogischen, kristallographischen und kristallchemischen Eigenschaften von beiden Mineralphasen zu untersuchen. Im Falle einer orientierten Verwachsung sollten die gesammelten Daten zur Ermittlung des Aufwachsungsgesetzes dienen.

Außerdem war ein Beitrag zum Verständnis der Kontrollparameter natürlicher Kristallverwachsungen zu erhoffen.

2. ZUM PHÄNOMEN EPITAXIE

Der Begriff Epitaxie wurde aus den griechischen Worten "epi" = auf und "teinen" = geordnet entwickelt. Er wurde 1928 von ROYER eingeführt, um das gesetzmäßige Aufwachsen zweier Mineralphasen zu beschreiben. GEBHARDT & NEUHAUS (1972) definierten den Begriff wie folgt: "Epitaxie bezeichnet jede strukturabhängige Verwachsung (Aufwachsung, Fortwachsung) zweier chemisch und/oder strukturell verschiedener und subkristalliner Phasen".

Zunächst hat sich das Studium des Phänomens auf die Beobachtung und Beschreibung der natürlichen Erscheinungen beschränkt.

Parallel dazu wurden Laborexperimente entwickelt, um Epitaxie synthetisch zu erzeugen und theoretische Arbeiten trugen zur Deutung der Mechanik und Energetik gesetzmäßiger Verwachsungen bei.

Im Jahr 1817 beschrieb GERMAR zum ersten Mal die Epitaxie von Disthen und Staurolith.

Neunzehn Jahre später führte FRANKENHEIM (1836, cit. in PASHLEY, 1956) erfolgreich den Versuch durch, Natriumnitrat parallel orientiert auf einer Kalzitoberfläche zu züchten.

Anfang dieses Jahrhunderts erschienen zwei zusammenfassende Arbeiten von WALLERANDT (1902) und MÜGGE (1903). MÜGGE listet ca. 70 bekannte orientierte Verwachsungen auf.

1950 stellte v. VULTÉE ca. 700 Verwachsungsgesetze zusammen. Außerdem gibt er einen Überblick der historischen Entwicklung dieser neuen Branche der Wissenschaft und ein Literaturverzeichnis von 473 Arbeiten. 1972 wurde in der "Neuen Serie LANDOLT-BÖRNSTEIN" eine Tabelle von Epitaxiedaten anorganischer und organischer Kristalle veröffentlicht (GEBHARDT & NEUHAUS, 1972). Es wurden folgende gesetzmäßige Auf- und Verwachsungen behandelt :

- 2818 Epitaxien anorganischer Gastkristalle auf anorganischen Wirtkristallen.

- 695 Epitaxien organischer Gastkristalle auf anorganischen Wirtkristallen.

- 68 Epitaxien anorganischer Gastkristalle auf organischen Wirtkristallen.

- 379 Epitaxien organischer Gastkristalle auf organischen Wirtkristallen.

Insgesamt wurden 3960 Epitaxie-Gesetze zusammengefaßt. Der sprunghafte Anstieg der Kenntnis mit über 3200 neuen Epitaxie-Gesetzen in den 22 Jahren seit v. VULTÉE bis zur neuen Tabelle in LANDOLT-BÖRNSTEIN deutet bereits auf die Wichtigkeit des Phänomens für die Wissenschaft und Technologie hin.

WALLERANT (19o2) führt bereits an, daß das Studium der orientierten Verwachsungen zweier kristalliner Phasen von höchster Bedeutung für die Kenntnis der Wechselwirkung zwischen den Molekülen wäre. Sie ergänzen das Verständnis der Dynamik des Kristallwachstums. Dieses Konzept regte zahlreiche Forscher an, die dann Beiträge zur Kenntnis der Epitaxie geleistet haben.

Im folgenden wird ein kurzer Überblick einiger Pionierarbeiten gegeben.

Alle historischen Überlegungen zum Vorkommen epitaktischer Aufwachsungen stützen sich auf das Konzept der geometrischen Übereinstimmung der Gitternetze von Trägersubstanz (Wirt- kristall) und Aufwachsung (Gastkristall).

Als Ergebnis seiner Untersuchungen stellte ROYER (1928) drei Bedingungen als notwendig und hinreichend für das Zustandekommen regelmäßiger Verwachsungen fest:

1 - In beiden Gittern muß ein fast gleiches, einfaches oder multiples Netzmuster vorhanden sein, und zwar in Form und Dimension.
Die lineare Gitterabweichung der beiden Komponenten darf maximal 15 % für einfache Maschenanalogien betragen, für multiple muß sie geringer sein.

2 - Die Ionen des aufwachsenden Kristalls müssen die Polarität der Ionen des "Wirts" besitzen, die diese bei regulärem Wachstum haben würden.
(Infolge der Möglichkeit multipler Netze können dabei natürlich auch Plätze unbesetzt bleiben).

3 - Verwandtschaft der Bindungsarten beider Partner.

SLOAT & MENJIES (1931) schlossen an die letzte, weniger präzise formulierte Bedingung ROYERS noch eine zusätzliche Forderung an:

> Die Radienquotienten der Ionen, aus denen sich die beteiligten Kristalle aufbauen, dürfen nicht zu verschieden sein.

SEIFERT (1936) betrachtet die orientierte Verwachsung als ein Fortwachsen eines Kristalls "mit anderen Mitteln". Er ist der Meinung, daß der erste Vorgang bei der Entstehung der Epitaxie in Ionengittern die induzierte Anlage von Ionenketten mit Molekülbreite auf Grund eindimensionaler Strukturanalogien ist.

FRONDEL (1937) vertritt die Idee, daß bei einer gewissen Identität zweier Kristallgitter die Häufigkeit der Orientierungen in anderen Stellungen als der vollkommenen Analogie relativ selten ist.

NEUHAUS (1941) versuchte, den bis dahin bekannten formalgeometrischen Bedingungen für die orientierte Verwachsung verschiedenartiger Kristalle auch noch Toleranzgesetze hinsichtlich der Bindungsarten der Partner hinzuzufügen.

Die Physik dünner Schichten ließ noch andere Mechanismen erkennen, die vor allem unter Laborbedingungen wichtig wurden. Das Konzept von "basal plane pseudomorphism" (FINCH & QUARELL, 1933, 34) stützt sich auf die Übereinstimmung zweier Netzebenen. Das erinnert an die Ideen von SEIFERT (1936).

MENZER (1938) erklärt die Aufwachsung von Metallen auf Halit durch Zwillingsbildung und so die Änderung der Periodizität des "basal plane" (MENZER mechanism).

ENGEL (1952, 1953) stützt sich, nach Versuchen mit Metallen auf Halit, auf die Ionisierung der Atome der Kontaktebene durch Erhöhung der Temperatur.

FRANK & VAN DER MERWE (1949) sind der Meinung, daß durch Deformation der ersten Aufwachsungsebenen (Pseudomorphic Monolayer) ein epitaktischer Film weiter wächst. Eine Forschungsgruppe der Motorola Inc (unter der Leitung von WARNER & FORDEMWALT, 1965) stellte als Kontrollparameter des epitaktischen Prozesses in der Herstellung von Halbleitern unter anderem folgende Punkte fest:

- Perfektion der kristallographischen Struktur des Wirtkristalls.
- Die Aufwachsungsebene muß sauber und glatt sein.
- Jede Imperfektion der Kontaktebene kann zu einer Mißorientierung führen.

In den letzten 20 Jahren konnten auf Grund der Entwicklung bzw. Verbesserung von spezifischen Untersuchungsmethoden klassische Theorien wie u. a. die "Pseudomorphic Monolayer Theory" bestätigt werden (FITZGERALD et al., 1976, VENABLES, 1978, ALEKSANDROV, 1979, YAGI et al., 1979).

Verschiedene dieser Untersuchungsmethoden sind im folgenden aufgezählt :

- SEM - (Scannig Electron Microscopy)
- TEM - (Trasmission Electron Microscopy)
- TED - (Trasmission Electron Diffraction)
- LEED- (Low Energy Electron Diffraction)
- UPS - (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)
- XPS - (X-ray Photoelectron Spectroscopy)
- RHEED - (Reflection High Energy Electron Diffraction)
- ESD - (Electron Stimulated Desorption Method)
- ESDIAD - (Electron Stimulated Desorption Ion Angular Distribution Method)

Außerdem wurden die Mechanismen der Keimbildung besser verstanden und der Einfluß von Oberflächenstruktur und Morphologie auf die Epitaxie konnte besser untersucht werden.

Die Theorie der "Defect Induced Nucleation" einer Schicht ist gegenwärtig von großer Bedeutung für die Interpretation des Phänomens (VENABLES, 1978, YAMADA et al., 1979, ROBINS, 1979, YANAGIHARA, 1979, CISZEWSKY, 1979, LOPEZ OTERO et al., 1979, MADEY, 1980, u. a.).

Heute bedeutet die Epitaxieforschung eine wichtige Grundlage für die Untersuchung vieler chemischer, physikalischer und technischer Probleme. Beispiele dafür sind die Herstellung von monokristallinen Halbleiterschichten, Ferroelektra und anderen Materialien auf einkristallinen Substraten. Die notwendigen Eigenschaften der Kristalle und Schichten mit hohem Wirkungsgrad für die Mikroelektronik, die Opto- und Akustoelektronik sowie die Quantenelektronik werden gleichfalls durch die Epitaxieverfahren ermöglicht (ALEKSANDROV, 1978).

Über die Bedeutung von Entmischungserscheinungen innerhalb von Erzmischkristallen für Lagerstättenkunde und Aufbereitung gibt es eine ausführliche Arbeit von SCHNEIDERHÖHN bereits aus dem Jahre 1922.

3. EPITAXIE IM SYSTEM PYRIT - BLEIGLANZ

(Pyrit = Wirtkristall; Bleiglanz = Gastkristalle)

MÜGGE (1901) berichtet erstmals über eine regelmäßige Verwachsung von Bleiglanz mit Pyrit.

Er beschreibt zwei Pyritkristalle aus der Königsberger Sammlung, die einen grauschwarzen Überzug zeigen, der "sich aus drei- und sechsseitigen Blättchen von etwa 1 Millimeter Breite und nahe Papierdünne zusammensetzt". Weiterhin schreibt der Verfasser : "Die sehr schmalen Seitenflächen der Blättchen sind sehr undeutlich, ihre Contouren vielfach unregelmäßig gerundet".

Mittels Goniometermessungen stellte MÜGGE fest, daß es sich um Kombinationen von Oktaeder und Würfel handelt. Durch chemische Analysen kommt er dann zu dem Schluß, daß der Überzug Bleiglanz ist.

Die Blättchen sind auf dem Würfel so orientiert, daß eine Fläche (111) Bleiglanz parallel einer Fläche (001) von Pyrit liegt, wobei gleichzeitig die Kante (111) : (001) Bleiglanz, d. h. [110], den pentagondodekaedrischen Streifungen der Würfelfläche, d. h. [010], parallel verläuft.

Früher bereits erfuhr MÜGGE durch HINTZE (1876) von Pyriten aus der Strassburger Sammlung, von denen angenommen wurde, daß sie mit Eisenglanzblättchen verwachsen wären. Er informierte Prof. BÜCKING in Strassburg über seine Untersuchungen, der dann bestätigte, daß es sich auch bei den Pyritkristallen

der Strassburger Sammlung um Bleiglanze handelt, die dieselbe Orientierung zeigten wie die von MÜGGE untersuchten.

Die Orientierung wird im Verlauf von verschiedenen Autoren zitiert.

WALLERANT (1902) beschreibt, aufbauend auf MÜGGE, die Aufwachsung von Bleiglanzoktaedern auf Pyritwürfeln als Parallelität zwischen einer Symmetrieebene des Oktaeders und einer Symmetrieebene des Würfels.

Durch vergleichende Beobachtung von orientierten Aufwachsungen von Naturkristallen erkannte ROYER (1928) erstmals, daß die Epitaxie von Bleiglanz auf Pyrit eine Ausnahme des allgemeinen Gesetzes darstellt: "Aussi me bornerai-je à signaler cette epitaxie de la galène sur la pyrite qui reste à expliquer tout en remarquant que dans tous les autres cas d'orientation mutuelle aussi bien de minéraux naturelles que de cristaux à structures connues, la loi énnoncée au chapitre se vérifie parfaitment".

SPANGENBERG & NEUHAUS (1930) zitieren auch die Arbeit von MÜGGE (1901) und machen folgende Bemerkung: "Auf (100) des Pyrits ist Bleiglanz mit (111) aufgewachsen, so daß einer [010] - Richtung des ersteren eine Kante [$\bar{1}$10] parallel liegt. In dieser Verwachsung ist keinerlei Strukturanalogie zu erkennen, da im Pyrit (100) ein quadratisches Netz von Fe- oder S-Atomen mit a_w = 5,404 Å vorliegt, während im PbS ein trigonales (111)-Netz Abstände von 4,19 Å aufweist.

Vielleicht liegt eine polymere zweidimensionale Analogie nach einem anderen Ebenenpaar vor als dem, nach welchem die Verwachsung erfolgt zu sein scheint".

NEUHAUS (1939-1940) untersuchte Pyritkristalle aus dem Granit von Naundorf bei Freiberg i.Sa.. Er fand Bleiglanzüberzüge auf gewachsenen (100)-Flächen des Pyrits.

Makroskopisch erschien ihm die Verwachsung als (100) Pyrit // (100) Bleiglanz.

Ob es sich um eine Epitaxie handelt, konnte er nicht feststellen. Nach NEUHAUS jedoch ist die Orientierung von MÜGGE vom strukturellen Standpunkt unbefriedigend.

V. VULTÉE (1950) ordnet die zwei bis dahin bekannten Epitaxien von Bleiglanz auf Pyrit in zwei Gruppen:

- 1) Pyrit (100) [010] // Bleiglanz (111) [$\bar{1}$10] und kommentiert dazu: "Zahlreiche Deutungsversuche führten zu keinen befriedigenden Ergebnissen".
- 2) Pyrit (100) [010] // Bleiglanz (100) [110]. Er zitiert einige Angaben von POGUE (1911), die vermuten lassen, daß zwischen den beiden angegebenen Orientierungen auch Übergänge vorkommen und daß lediglich die Bedingung Pyrit [010] // Bleiglanz [$\bar{1}$10] von Bedeutung ist.

KOSTOW (1957) beschreibt Pyrit-Kristalle in Verwachsungen mit Bleiglanz in Proben, die aus dem Südrhodope-Gebirge stammen.
Seine Orientierung gehört zu der zweiten Gruppe von v. VULTÉE.

SCHACHNER-KORN (1960) hat bei der Untersuchung von Bravoitführenden Blei-Zinkvererzungen im Devon der Eifel ein epitaktisches Aufwachsen von Bleiglanz auf Pyrit festgestellt. "Dieser sitzt mit schmalen Leisten parallel der (111)-Flächen des Pyrits".

Aus der Beschreibung von SCHACHNER-KORN haben GEBHARDT & NEUHAUS (1972) ein drittes epitaktisches Gesetz formuliert. Die Daten sind jedoch dafür ungenügend.

GEBHARDT & NEUHAUS (op. cit) stellten die drei erkannten Orientierungsgesetze zusammen (Tab. 1).

EPITAXIE IM SYSTEM PYRIT - BLEIGLANZ								
Phasen		Ebenen		Richtungen		Perioden Å		
WIRT	GAST	WIRT	GAST	WIRT	GAST	WIRT	GAST	ABWEICHUNG
FeS_2	PbS	(100)	(111)	[001]	[1$\bar{1}$0]	5.41	4.20	-22,4%
(Pyrit)	(Bleiglanz)	(111)	(110)	[1$\bar{1}$0]	[001]	7.98	8.01	0,4%
		(100)	(100)	[010]	[1$\bar{1}$0]	5.41	4.20	-22,4%

Tab. 1 Nach GEBHARDT und NEUHAUS (1972)

4. DAS UNTERSUCHTE MINERALSYSTEM IN SEINEM GEOLOGISCHEN ZUSAMMENHANG

4.1 GEOLOGISCHER ÜBERBLICK DER LAGERSTÄTTE RIO MARINA, ELBA / ITALIEN

Die Bildung der Lagerstätte Rio Marina wurde seit LOTTI (1901) bis DE BENEDETTI (1951) und GILLIÉRON (1959) als hydrothermal im Gefolge einer Granitintrusion gedeutet.

BODECHTEL (1965) kommt in seinen Überlegungen zu dem Schluß, daß es sich um eine primär-sedimentäre Lagerstätte handelt, die durch die Granitintrusion kontaktmetamorph überprägt und teilweise mobilisiert worden ist.

Die folgende Beschreibung der Lagerstätte stammt aus der Arbeit von BODECHTEL (1965). "Bei Rio Marina ist die ungewöhnliche Mächtigkeit des Permokarbons durch einen isoklinal verfalteten Sattel zu erklären. Die Rätkalke treten in überkippter Lagerung im liegenden Schenkel dieses Sattels wieder auf ("calcari di Vigneria", GILLIÉRON, 1959), sowohl im normalen wie im überkippten Flügel finden sich die Erzlinsen immer nur im Liegenden der Rätkalke. Der komplizierte Bau der Lagerstätte, der erst in jüngster Zeit durch GILLIÉRON erkannt wurde, erschwerte immer wieder ihre Deutung (Abb. 64). Die Paragenese der Primärerze, die hier nicht mehr von der Kontaktmetamorphose erfaßt sind, ist Pyrit und Hämatit. Der Hämatit zeigt nur ganz vereinzelt Magnetisierung. Als jüngste Bildung auf Klüften im hangenden Teil der Lagerstätte treten Bleiglanz und Zinkblende auf".

Deutliche Hinweise auf eine Hydrothermalmetamorphose bei Rio Marina wurden von DE BENEDETTI (1951) und GILLIÉRON (1959) beschrieben : Quarz-Adular-Chlorit-Epidot Paragenese in den tonigen und sandigen Schiefern der Nebengesteine.

TANELLI (1977) ordnet die Lagerstätte Rio Marina unter die sulfidischen Skarnlagerstätten der Toskana ein und betont die Assoziation der Hämatit-Pyrit-Erze mit den Skarn-Silikaten: Hedenbergit - Ilvait - Epidot.

Die physikalisch-chemischen Bildungsbedingungen der Skarn-Eisenlagerstätten der Toskana waren nach TANELLI :

1. Ein abnehmendes Temperatursystem zwischen 450°C u. 200°C.
2. Druckwerte im Bereich von einigen hundert Bar.
3. Die oben genannten Bedingungen waren Schwankungen unterworfen.

Der Autor erwähnt die Schwierigkeit, den Dampfphasenpartialdruck im System zu berechnen und weist auf die Anwesenheit von OH-reichen Mineralen wie z. B. Ilvait und Epidot hin, die eine CO_2 + H_2O - reiche hydrothermale Phase andeuten.

4.2 GEOCHEMISCHE DATEN

Aus den Arbeiten über die Systeme :

- Fe - Pb - Zn - S (AVETISYAN & GNATYSHENKO, 1956)
- Fe - Pb - S (BRETT & KULLERUD, 1967)
- Cu - Fe - PbS (CRAIG & KULLERUD, 1967)
- PbS (KULLERUD, 1969)

sind für die vorliegende Arbeit folgende Erkenntnisse von Bedeutung :

- Die Anwesenheit von ZnS im Pb - Fe - S - System führt zu einer Erniedrigung der Schmelztemperatur und des Pb/Fe-Verhältnisses in Sulfiderzen (AVETISYAN & GNATYSHENKO, 1956).

- Die Paragenese von PbS mit Magnetkies, Pyrit oder Kupferkies zeigt eine Dampfphase um den Bleiglanz mit einem höheren S- als Pb-Gehalt an, so daß $P_{S2} \gg P_{Pb}$ und $P_{S2} \cong P_{Total}$ in der Gleichung $P_{Total} = P_{S2} + P_{Pb}$ (BRETT & KULLERUD, 1967; CRAIG & KULLERUD, 1967; KULLERUD, 1969).
- Die Eigenschaften von PbS unter $P_{Pb} + P_{S2} + P_{Volatiles} = P_{Gestein}$, wobei $P_{Pb} + P_{S2} \ll P_{Volatiles}$ und $P_{S2} \gg P_{Pb}$ führt zur Kristallisation von PbS aus der Dampfphase". Additional vapor or gas produced by the galena phase will coincide in composition with that of the galena and may act as a galena transport agent. In the presence of additional volatiles, such as H_2O or CO_2, such transport may be greatly facilitated,if galena is at all soluble in the vapor or gas phase. Recent experiments by KULLERUD & YODER (1968) on granite + galena and on granite + galena + H_2O mixtures at temperatures from 650° to 750° C and confining pressures to 5 kb demonstrate extensive galena transport in the experiments containing H_2O means of the gas phase (KULLERUD, 1967)".
- BRETT & KULLERUD (1967) weisen darauf hin, daß bei Metamorphosebedingungen um 700° C, die teilweise Aufschmelzung von PbS, FeS_2 und ZnS-Paragenesen zu einer Pb-reichen Sulfidschmelze führen würde, selbst wenn das Erz vorherrschend aus Pyrit besteht.

4.3 DAS HOT-WALL-EPITAXY-VERFAHREN BEI DER HERSTELLUNG VON PbS-SCHICHTEN

Durch das Hot-Wall-Epitaxy-Verfahren (HWE) wird die Züchtung von epitaktischen Schichten unter fast thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen durchgeführt.

Das Ausgangsmaterial wird unter Vakuumbedingungen in einem Quarzröhren-System durch Erhöhung der Temperatur sublimiert und die erzeugte Gasphase kristallisiert auf einer vorbereiteten und vorerhitzten Trägeroberfläche.

Im folgenden werden von LOPEZ-OTERO (1979) die Kontrollbedingungen des HWE-Verfahrens bei den Gruppen IV-VI des periodischen Systems zusammengefaßt :

a) Das Wachstum muß nahezu unter Gleichgewichtsbedingungen stattfinden.
b) Die Trägeroberflächentemperatur muß hoch genug sein, um folgende Prozesse zu begünstigen: Rekristallisation, "annealing" von Fehlstellen und Diffusion der adsorbierten Atome und Moleküle in der Trägeroberfläche.
c) Kalte Stellen im Züchtungsapparat sollten vermieden werden, um unkontrollierte Ablagerung oder Verlust des Materials zu verhindern.

Die Temperatur der Trägeroberflächen wurde auf 450° C gehalten; die Quellentemperatur betrug 475° C. Der Druck in der Versuchsanordnung lag bei 10^{-7} Torr.

Mehrere Experimente zur Züchtung von PbS-epitaktischen Schichten wurden mittels HWE durchgeführt. Die folgende Tabelle gibt die Temperaturbedingungen einiger Experimente wieder.

Tabelle Nr.

TRÄGERSUBSTANZ	TRÄGERTEMPERATUR	TEMPERATUR DES AUSGANGSMATERIALS (Quellentemperatur)	LITERATUR-ANGABE
NaCl	350° C	450° C	SCHOOLAR (1971)
KCl	400° C	520 - 600° C	PAIC et al.(1972)
KCl	400° C	56 - 600° C	PAIC et PAIC (1972)
NaCl	320° C	550 - 580° C	BLEICHER (1977)

Abb. 65 zeigt die Apparatur, die von BLEICHER et al. (1977) verwendet wurde, um PbS-Schichten zu erzeugen.

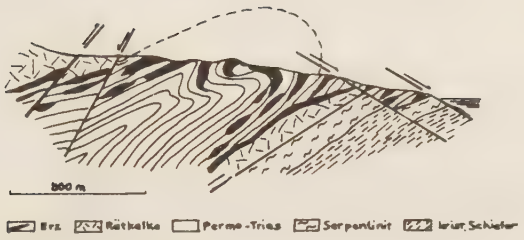


Abb. 64 - Schematisches Profil durch die Lagerstätte Rio Marina / Elba / Italien (nach BODECHTEL, 1965)

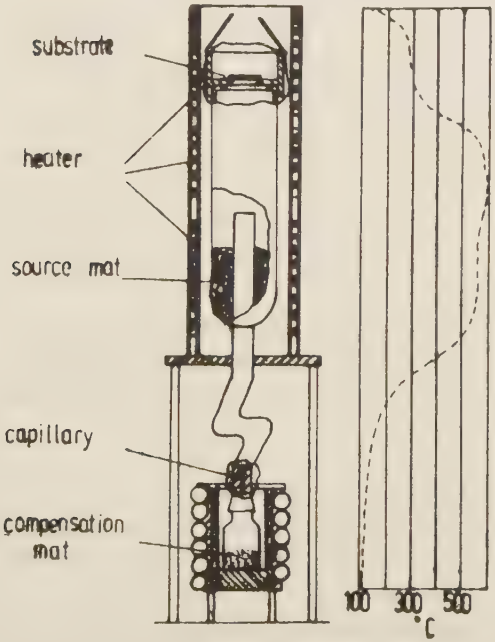


Abb. 65 - Skizze einer HWE-Versuchsanordnung mit dem Temperaturprofil entlang der Quarzröhre (nach LOPEZ-OTERO, 1979)

4.1. DISKUSSION DER LITERATURERGEBNISSE IM GEOLOGISCHEN ZUSAMMENHANG .

Es ergeben sich folgende Zusammenhänge :
Die physikalisch-chemischen Bedingungen, die das epitaktische Aufwachsen von Bleiglanz auf Pyrit ermöglichen, sind bei Rio Marina auf eine Granodioritintrusion an der Wende MIOZEN/PlIOZEN zurückzuführen (7.0 MA, Monte Capanne, Altersbestimmung von EBERHARDT & FERRARA, 1962; CHESSEX, 1964; EVERNDEN & CURTIS, 1965; BORSI et al., 1967; 6.2 MA, Porto Azzurro, Altersbestimmung von BORSI & FERRARA, 1971).

Bei der Intrusion eines Granitkörpers in die Kruste wird eine graduelle Temperaturerhöhung in den Nebengesteinen verursacht. Die Entstehung eines Bruchsystems um den heißen Granitkörper führt zur Entwicklung einer Konvektionszelle, in der Wässer zu zirkulieren beginnen. Die Verteilung der Temperatur um den Intrusionskörper wird vom Konvektionssystem geregelt. Am Kontakthof der Intrusion liegen die Temperaturen im Bereich von 600° - 700° C (FYFE, 1974). Im unteren Bereich dieser Konvektionszelle werden Metallgehalte aufgelöst und bei der Abkühlung im oberen Bereich gefällt.

Die im Labor ermittelten P/T Bedingungen entsprechen mit Einschränkungen (Druck, Reinheit, Beständigkeit) den sich aus dem geologischen Rahmen ergebenden Druck- und Temperaturabschätzungen.

Die Ergebnisse der Experimente von KULLERUD & YODER (1968) und des HWE-Verfahrens stehen in Einklang mit den Bildungsbedingungen von Bleiglanz auf Pyrit in Rio Marina.

Im Bereich des Kontaktes Granodiorit-Nebengestein ist PbS in der Dampfphase (H_2O + CO_2) enthalten und kristallisiert bei Abkühlung (300 - 400° C) auf aufgeheizten Pyritkristallen.

Translation und Rotation einer Kristallinsel auf einer Trägeroberfläche wurden von NISHIOKA (1979) als Funktion :

- a) der Aktivierungsenergie (Erhöhung der Temperatur)
- b) der Gegenwirkung zwischen den Gitterpunkten der zwei Kristallnetze und
- c) der Bindungskräfte zwischen den Gitterpunkten

berechnet.

Die Aufheizung der Pyritkristalle ermöglicht eine saubere, relativ defektfreie Oberfläche. Daneben steht genug Aktivierungsenergie zur Verfügung, die für die Beweglichkeit der ersten Bleiglanzinsel verantwortlich sein könnte.

II - MAKROSKOPISCHE BESCHREIBUNG DER PROBEN

(Vergrößerungsbereich 1 - 20 x)

1. BESCHREIBUNG DER PYRIT-WIRTKRISTALLE

Es wurden 35 Proben makroskopisch untersucht. Die Kombinationen folgender Formen konnten festgestellt werden : Pyritoeder {210} , Würfel {100} , Oktaeder {111} und Disdodekaeder I oder Diploid I {321} ; einige mit noch schlecht entwickelten {h k l} Flächen, die theoretisch nach {942} tendieren (Diploid II).

Elf der Proben sind Einkristalle. Beim Rest handelt es sich um Aggregate von mehreren Individuen.

Die verzwillingten Kristalle folgen dem üblichen Gesetz des "eisernen Kreuzes", nach (110).

Es treten sehr gut kristallisierte Typen mit glatten , glänzenden Flächen auf.

Andere sind leicht oder stark verzerrt, stellenweise gebrochen und defektreich.

Die dominierenden Formen sind {210} und {100} (Abb. 1). Alle Formen sind mehr oder weniger stark mit einer dünnen Schicht hellgrauen Materials belegt.

Die Schicht ist auf den Pyritoeder-, Oktaeder- und Diploidflächen am besten entwickelt.

Fremde Kristalle (Bleiglanz und Zinkblende) wachsen einzeln und in Aggregaten auf den Flächen (100) und (210). Auf den zwei Flächen entwickeln sich auch Einkristallhäute.

1.1 FLÄCHE (100)

Die Fläche zeigt zwei morphologische Elemente:
- Streifung nach [001]
- Streifung nach [012] und [0$\bar{1}$2]

Die Kombination beider Elemente gibt den Eindruck von konzentrischen Rauten in Serie, wobei die Zentren verschiedene Abstände aufweisen können. (Abb. 1).
Die Ebene (100) weist teilweise Wachstumsstufen (Streifungen) mit verschiedenen Abständen auf. Durch die Entwicklung vieler konzentrischer Rauten scheint sie stellenweise "geometrisch hügelig" (Abb. 2).

Der allgemeine Eindruck ist jedoch der einer statistisch glatten Ebene.

1.2 FLÄCHE (210) (h k O)

Die charakteristischen morphologischen Elemente sind:

a) Hauptstreifung // [001]
b) Nebenstreifung // [$\bar{1}$20]
c) Dreieckstrukturen

Durch Verbreiterung des [001] - gestreiften Bereiches auf der Fläche (100), entsteht die Hauptstreifung der Pyritoederfläche. (Abb. 3).

Der Abstand zwischen den gestreiften Bereichen kann regelmäßig oder unregelmäßig sein.

Die Streifungen sind jedoch fortlaufend und geradlinig.

ENDO & SUNAGAWA (1973) bezeichneten sie als positive Streifungen.

Die Pyritoederflächen tendieren nach (210), sind aber meistens unterschiedlich "stufenförmig" und zeigen so

Abb. 1 - Modell eines Pyritkristalls. Die untersuchten Pyritkristalle zeigen eine Kombination folgender Formen: Pyritoeder {210}, Würfel {100}, Oktaeder {111} und Disdodekaeder I oder Diploid I {321}. Die dominierenden Formen sind {210} und {100}.

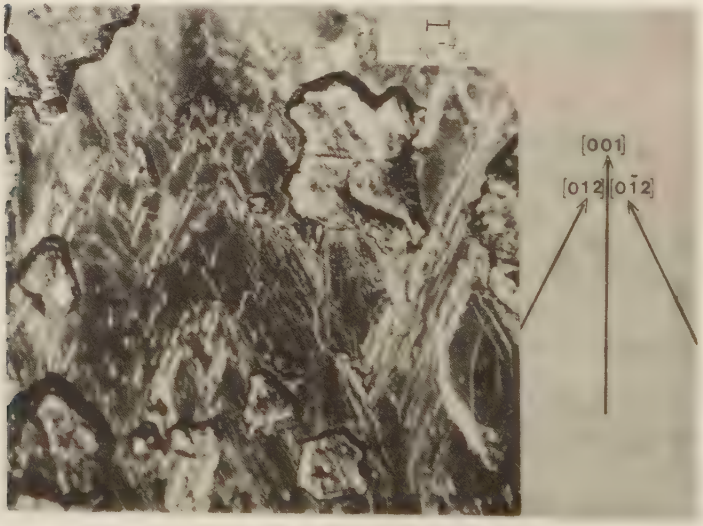


Abb. 2 - Fläche (100)-Pyrit mit (111)-Bleiglanz. Die Fläche zeigt zwei topographische Elemente: Streifung nach [001] und Streifung nach [012] und [0$\bar{1}$2]. Die Kombination beider Elemente gibt den Eindruck einer Reihe von konzentrischen Rauten, wobei die Zentren verschiedene Abstände aufweisen können. Opt. Bild.

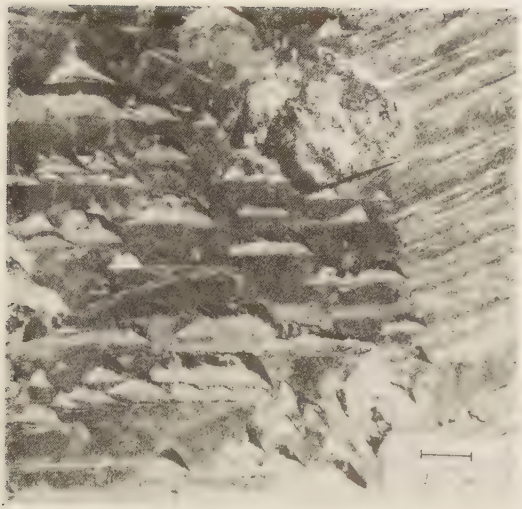


Abb. 3 - Grenze zwischen (210) und Diploid II-Fläche. Durch Verbreiterung des [001] -gestreiften Bereiches auf der Fläche (100) entsteht die Hauptstreifung der Pyritoederfläche. Die (hkl)-"Ebenen" der zweiten Diploidform entstehen durch die Verbreiterung von zwei unterschiedlich orientierten Bereichen mit Wachstumsstufen. Sie besitzen keine geradlinigen Kanten mit den Pyritoederflächen und sind stark nach [012] gestreift. (Opt.Bild).

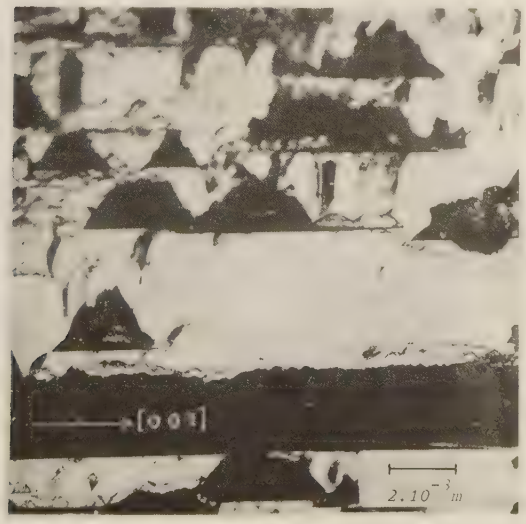


Abb. 4 - Die Nebenstreifung der (210)-Fläche läuft mit überwiegender Tendenz senkrecht [001] . Die Pyritoederflächen sind meistens unterschiedlich "stufenförmig". Verschiedene {hko} -Formen kommen in demselben Kristall vor. (Opt.Bild).

verschiedene {h k 0} Formen, die sich von Kristall zu Kristall ändern.

Die Nebenstreifungen laufen senkrecht [001]. Ihre Hauptrichtung ist [$\bar{1}$20] (Abb. 4). ENDO & SUNAGAWA (1973) bezeichnen sie als "negativ" (Abb. 5).

Die Dreieckstruktur hat die Form einer negativen Pyramide, wobei die lineare Aneinanderreihung der Pyramiden parallel zu den [001] Streifungen verläuft. (Abb. 3). Größe und Abstände sind unterschiedlich und unregelmäßig. Alle Kristalle zeigen diese Erscheinung.

1.3 FLÄCHE (111), (321), (h k l)

Makroskopisch sind diese Flächen glatter und regelmäßiger als die (h00) und (hk0). Bei Beobachtung unter einer Lupe (12 x Vergrößerung) zeigen sich jedoch gewisse Unregelmäßigkeiten. Die (321) Ebenen sind leicht nach [021] gestreift. Der allgemeine Eindruck der Fläche ist undulös und porenreich.

Die (111)-Ebenen sind "regelmäßig hügelig" (Abb. 6). Die (h k l) "Ebenen" der zweiten Diploidform entstehen durch die Verbreiterung von zwei unterschiedlich orientierten Bereichen mit Wachstumsstufen. Sie besitzen keine geradlinigen Kanten mit den Pyritoederflächen und sind stark nach [0$\bar{1}$2] gestreift (Abb. 7).

2. BESCHREIBUNG DER GASTKRISTALLE (BLEIGLANZ)

Das besondere an den Pyrit-Kristallen ist die teilweise Bedeckung der (100) Fläche durch Bleiglanz. Er sitzt den Würfelflächen der Pyrite als eine Einkristallhaut auf, die auch die Kanten [001] verhüllt. Auch einzelne PbS-Dreiecke und Sechsecke sitzen gelegentlich und unregelmäßig verteilt auf (100) (Abb. 8). Auf den Wachstumsstufen der Pyritoederfläche

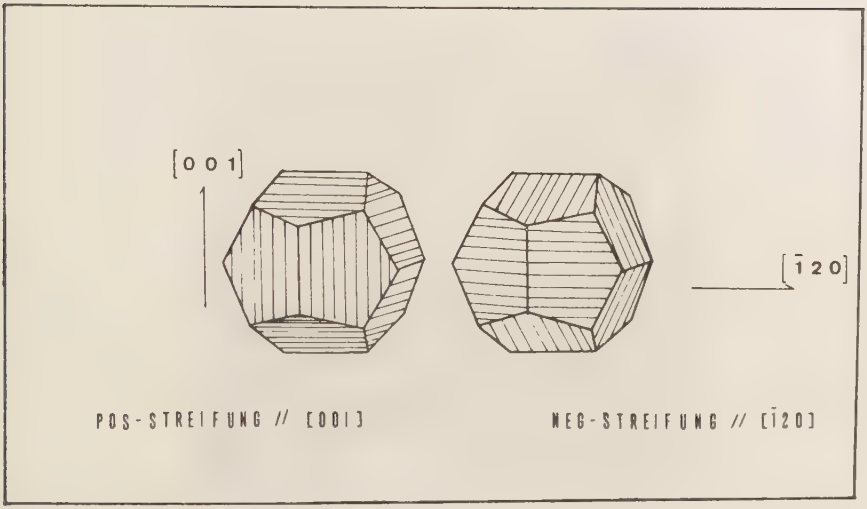


Abb. 5 - Modell eines Pyritoeders mit positiven und negativen Streifungen (nach ENDO & SUNAGAWA, 1973)

Abb. 6 - Die (321)-Ebenen sind undulös und porenreich. (Opt.Bild).

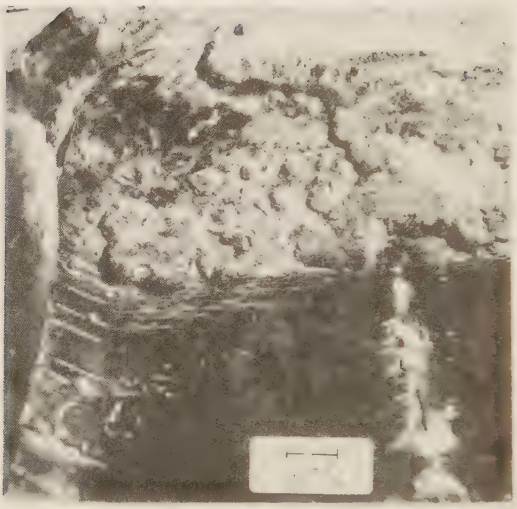


Abb. 7 - Die Bleiglanzkristalle sitzen den Würfelflächen der Pyrite als Einkristallhaut auf, die auch die [001] - Kanten verhüllt. (Opt.Bild).

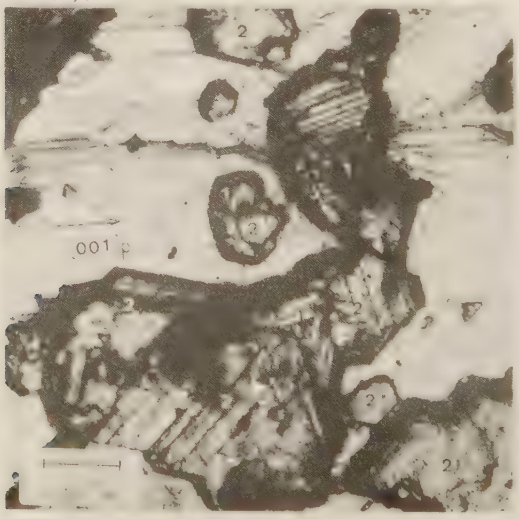


Abb. 8 - Die drei- und sechseckigen PbS-Blättchen sitzen gelegentlich und unregelmäßig verteilt auf (100)-Pyrit. Oft ist die Wiederholung einiger Lagen festzustellen. (Für die Orientierung von 1 und 2 siehe Abb. 54) (Opt.Bild).

findet man kleine Bleiglanz-Einkristalle.

Bei Flächen mit höheren h Indizes, z. B. von Pyritoedern, die nach {520}, {310} oder {410} tendieren, treten die Bleiglanzkriställchen unregelmäßig auf den (100) Stufen auf. Bei Pyritoedern, die nach {210} tendieren, sitzen die Kriställchen nur auf den Dreiecksstrukturen der Pyritoederfläche. Auf einem regelmäßigen Pyritoeder von ca. 2 cm Pentagonkante wurden 168 Bleiglanze ausschließlich in der obengenannten Lage gezählt.

Neun Proben zeigen außerdem einen grauschwarzen Überzug, vor allem auf den {h k 0} und {h k l} Formen. Bei einem Pyrit ist dieser Überzug auch auf einer Bruchfläche zu beobachten.

III - MIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

1. PYRIT

1.1 AUFLICHTMIKROSKOPIE

Aus drei verschiedenen Einkristallpyritoedern makroskopischer Klassifikation wurden Anschliffe angefertigt, deren Schnitte genau in der Mitte von aufgewachsenen Bleiglanz- oder Zinkblendekristallen verlaufen.

Die erzmikroskopischen Beobachtungen ergaben:

- Die Pyritkristalle sind großteils homogen, frei von Festkörpereinschlüssen, weisen aber Hohlräume im Zentrum und unregelmäßige Risse auf. Die Hohlräume sind teilweise von Kristallflächen begrenzt.

- Strukturätzung mit konz. HNO_3 hob zusätzlich die Existenz verschiedener Bereiche im Kristall hervor:

Das Zentrum besteht aus mehreren mittelgroßen Individuen verschiedener Orientierungen. Dies ergibt sich aus der Entwicklung von Bereichen unterschiedlicher Symmetrie. Die Grenzebenen der Kristallaggregate verursachen die leeren Räume.

Einige kleine Pyritoeder und Oktaeder sind als idiomorphe Einschlüsse in den größeren Kristallen zu finden. Je mehr man sich dem Rand des Einkristallpyritoeders (makroskopischer Klassifikation) annähert, wird er homogener, isotroper und zeigt deutlichen Zonarbau. Durch den Zonarbau kann eine Trachtänderung festgestellt werden: Pyritoeder wird zum Würfel. Die Pyritoederkanten werden plötzlich von einer (100) Ebene diskordant geschnitten (Abb. 9).

In den untersuchten Kristallen sind die Würfelflächen primär und die (210)-Flächen sekundär im Sinne von SUSUKI, (1962).

1.2 GONIOMETRISCHE MESSUNGEN UND DREIDIMENSIONALE BEOBACHTUNGEN (VERGRÖSSERUNGSBEREICH 20-60 x).

Goniometrische Messungen ergaben folgenden Winkel für die Nebenstreifungen nach [012] und [$0\bar{1}2$] (Tab. 2).

$$- [010] \mathbin{\underline{\wedge}} [h\ k\ 0] = \begin{array}{ll} 25° & 12' \\ 24° & 30' \\ 24° & 54' \\ 26° & 18' \end{array}$$

Das Abweichen vom theoretischen Winkel (26 ° 34') ist ein Beleg für die Unregelmäßigkeit der topographischen Elemente im mikroskopischen Bereich.

Es kann entsprechend nur gesagt werden, daß die Streifungen nach [012] und [$0\bar{1}2$] tendieren.

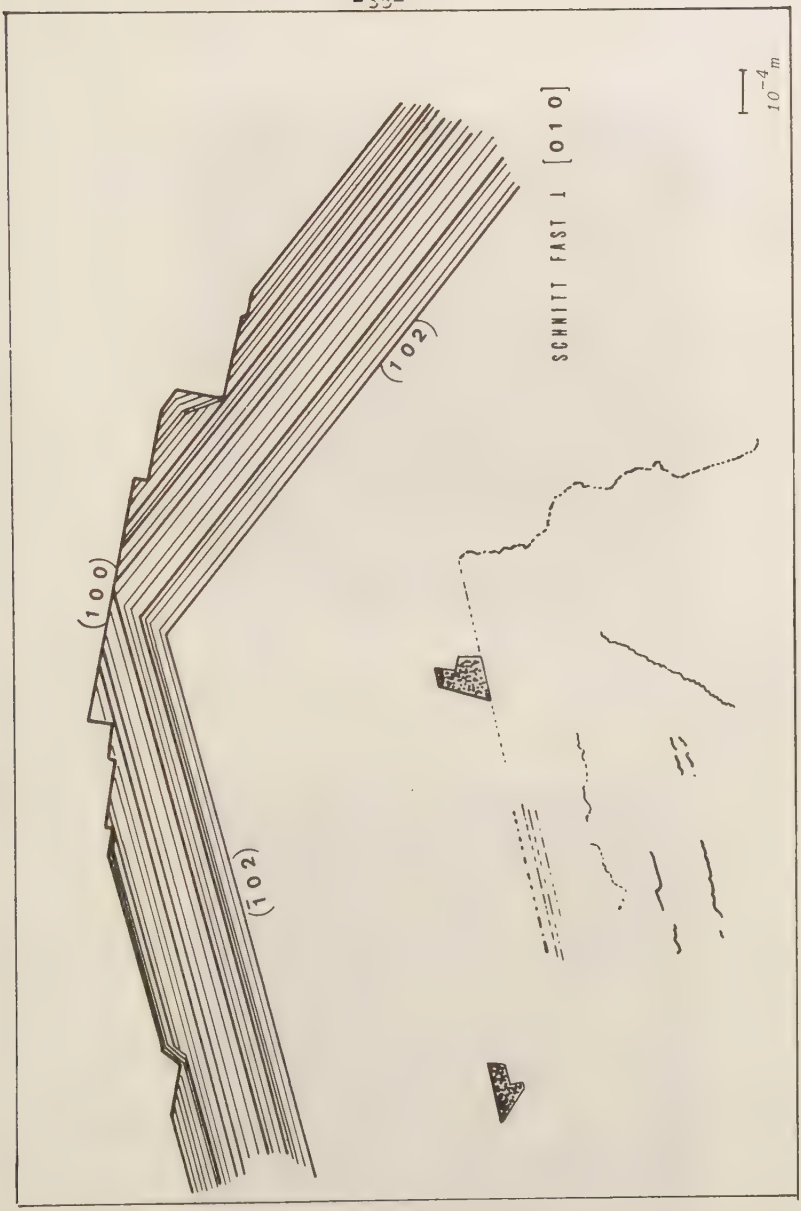


Abb. 9 - Die Strukturätzung der Pyritkristalle hob einen deutlichen Zonarbau hervor. Nach einer inhomogenen Innenzone mit Hohlräumen und Kristallen verschiedener Orientierungen wird der Kristall einheitlicher. Dabei ändert sich die Tracht: Pyritoeder wird zum Würfel.

Beobachtungen bei stärkeren Vergrößerungen (x300, x600) lassen örtlich "schlängelnde" Stufen, deren Kanten als gewundene Linien ausgebildet sind, erkennen.

Goniometermessungen ergaben folgenden Winkel zwischen (100) und (h k 0) bei einer der Proben (Tab. 3).

- 26° 36'	bei regelmäßiger Fläche
- 27° 13'	bei stufenförmiger Fläche
- 27° 18'	
- 28° 42'	
- 29° 21'	
- 29° 42'	

Die Pyritoeder-Flächen neigen zu (210), sind aber meistens unregelmäßig und können stellenweise zu (530) neigen. Je nach Höhe oder Breite der Wachstumsstufen von (h k 0) werden die MILLER Indizes mit Tendenz zu den Flächenlagen (100) oder (110) hin, verändert.

Die "negativen" Streifungen auf (hk0) zeigen eine Neigung zu $[\bar{1}20]$.

Sie bilden sich zwischen den [001] "positiven" Streifungen.

Wird der Abstand der positiven Streifungen größer, so verändern sich die negativen gleichmäßig an "tropfenförmigen" Strukturen, deren Symmetrieebenen zu $[\bar{1}20]$ neigen. Die Strukturen zeigen auch stellenweise rundliche, viereckige und dreieckige Formen.

Die gerundeten Ecken sind stufenförmig feinstrukturiert (Abb. 10).

Die negativen Dreieckstrukturen werden entlang der Hauptstreifungsrichtung von der Ebene (100) begrenzt. Die Orien-

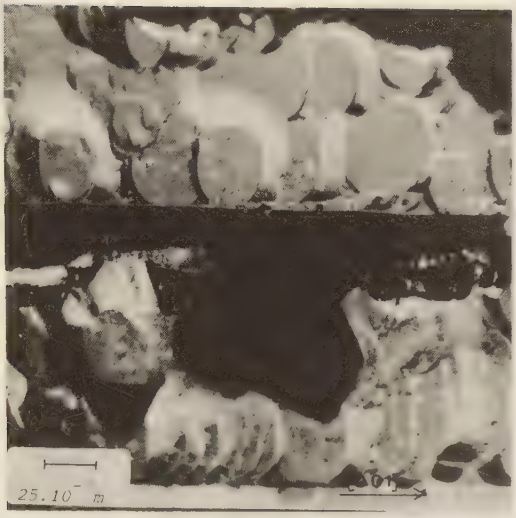


Abb. 10 - Die "negativen" Streifungen auf (hko) bilden sich zwischen den "positiven" [001] - Streifungen. Sie sind tropfenförmige Strukturen, deren Symmetrieebenen zu [$\bar{1}$20] neigen. Eine stufenförmige Feinstrukturierung ist an den Rändern zu beobachten. (Opt.Bild)

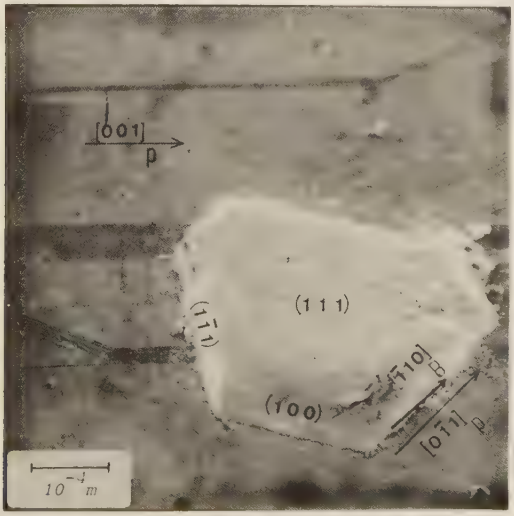


Abb. 11 - Bleiglanz sitzt auf (100)-Pyrit meistens diskordant zur Topographie der Fläche. An den Wachstumsstufen von Pyrit sind Dreieckstrukturen deutlich erkennbar. (Opt.Bild)

tierungen der anderen Grenzebenen konnten wegen ihrer Unregelmäßigkeit nicht bestimmt werden.

Die Grenzen zwischen der topographischen Struktur und der Fläche (210) jedoch folgen den in Tab. 4 angegebenen Kantenrichtungen. Außerdem treten unregelmäßige Begrenzungen auf (Abb. 3).

Tab. 4

(210) : (321)	$[1\bar{2}1]$	mit Abweichung in Richtung $[1\bar{2}3]$
(210) : (32$\bar{1}$)	$[\bar{1}21]$	mit Abweichung in Richtung $[\bar{1}23]$
(210) : (100)	[001]	

Die Entwicklung der Dreieckstrukturen ist ebenfalls eng mit der Verbreiterung der gestreiften Bereiche auf der (100)-Ebene verbunden (Abb. 11).

Das charakteristische topographische Merkmal der (321)-Ebene bilden Poren. Insgesamt ist die Fläche sehr unregelmäßig ausgebildet (Abb. 12).

Die (111)-Ebene ist im Vergleich zu (321) glatter und regelmäßiger. Die Topographie ist sanfter mit konzentrischen rundlichen oder länglichen "Hügeln".

Die (hkl)-Ebene der II. Diploidform bildet keine regulären Kristallformen, sondern ist ein treppenartiger Überzug zwischen den Pyritoederflächen. Die Indizes dieser Übergänge sind unbeständig und hängen von dem Abstand zwischen den charakteristischen $[0\bar{1}2]$ Streifungen ab. Die idealisierten Indizes der Form sind $\{942\}$ und ergeben sich als die Fläche, die von den $[0\bar{1}2]$ und [102 : 210] Kanten gebildet wird (Abb. 13).

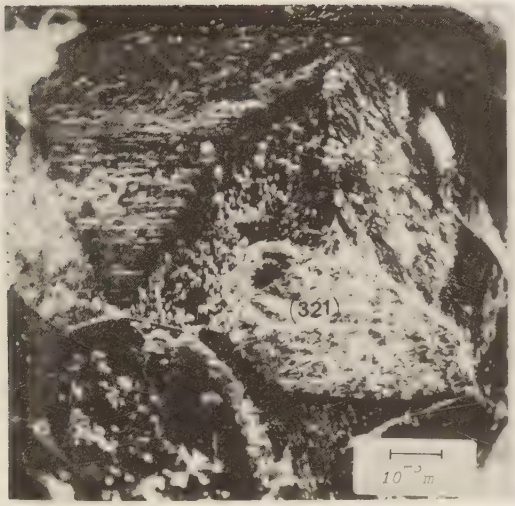


Abb. 12 - Auf der (321)-Ebene bilden Poren das charakteristische topographische Merkmal. (Opt.Bild)

Abb. 13 - Bleiglanz kristallisiert an der Grenze zwischen zwei Pyritkristallen. (Opt.Bild)

2. BLEIGLANZ

2.1 ANSCHLIFFE

Die Untersuchung der Aufwachsung ergibt :

- Bleiglanzoktaeder sitzen ohne unter dem Auflichtmikroskop erkennbare Zwischenschicht direkt auf den Würfel- und Pyritoederflächen.
- Außer Bleiglanz treten Zinkblendekristalle auf. Sie zeigen Einlagerung von Kupferkies in Form von feinsten rundlichen Körperchen wechselnder Größe und allotriomorphe Bleiglanzeinschlüsse.

  Man findet noch idiomorphe Pyriteinschlüsse (Würfel). Die Strukturätzung der Zinkblende zeigt Zonarbau an.

2.2 DREIDIMENSIONALE BEOBACHTUNG

Die Aufwachsung des Bleiglanz wurde dreidimensional untersucht, auf (100) und (210).

Folgende Orientierungen konnten mikroskopisch festgestellt werden :

- $[\bar{1}10]$-Bleiglanz // [010]-Pyrit
- $[\bar{1}10]$-Bleiglanz // [001]-Pyrit (Abb. 14)

Das ergibt vier mögliche Lagen des Bleiglanzdreieckes auf (001) des Pyrits. Die Mehrheit der Bleiglanz-Kristalle sitzt jedoch mit einer kleinen Drehung von ca. 15° zu den [010] und [001] Richtungen des Pyrits (Abb. 14). Alle Fehlorientierungen beruhen auf Drehungen um die 3-zählige Achse des Bleiglanz, die parallel der 2-zähligen Achse des Pyrits verläuft.

Die $[\bar{1}10]$-Bleiglanz // [001]-Pyrit-Bleiglanz-Kristalle sitzen auf den [010] Richtungen parallel oder nahezu

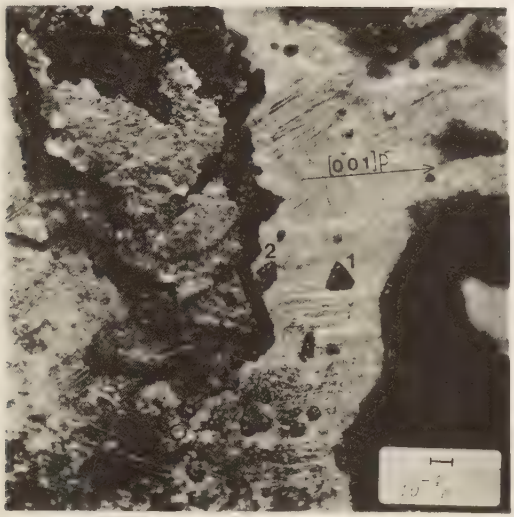


Abb. 14 - Folgende Orientierungen von Bleiglanz auf (100)-Pyrit sind auf dem Bild markiert: (Opt.Bild)
1 - (100) [001] -Pyrit // (111) [$\bar{1}$10] -Bleiglanz
2 - (100) [010] -Pyrit // (111) [$\bar{1}$10] -Bleiglanz
3 - (100) [011] -Pyrit // (111) [$\bar{1}$10] -Bleiglanz

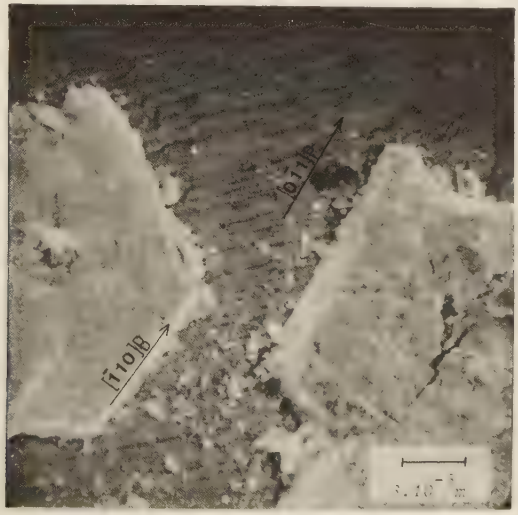


Abb. 15 - Auf der (100)-Fläche des Pyrites treten stellenweise wellige oder rauhe Bereiche auf. Die zwei Bleiglanzkristalle sitzen diskordant zur Topographie des Trägers. (REM-Aufnahme)

parallel den [012] oder [0$\bar{1}$2] Nebenstreifungen der Pyritkristalle.

Einige Proben zeigen außer kleinen Einkristallen ein Weiterwachsen in Form einer ca. 0,5 mm dicken Haut, die sowohl (100) wie (210) teilweise bedeckt. Die Orientierung der Haut schwankt zwischen [$\bar{1}$01] // [010] $\pm$ 15° (Abb. 8 und 14).

IV. - RASTERELEKTRONENMIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG

1. - THEORETISCHE GRUNDLAGE

Zunächst müssen hier einige der angewandten Begriffe sowie ihre Einschränkungen diskutiert werden.
Im allgemeinen wird in diesem Teil der Arbeit von Größenskalen gesprochen, die im Bereich von 10^4 - 10^5 Å liegen, so daß Begriffe wie "glatt oder rauh" nicht im Sinn von atomarglatt oder atomarrauh, sondern rein topographisch gebraucht werden.

Unter Morphologie eines Kristalls wird die gesamte äußerliche Form, d. h. Tracht und Habitus, unter Topographie die einzelnen dreidimensionalen Erscheinungen innerhalb einer Kristallfläche verstanden.

Die Beschreibung der Topographie des untersuchten Kristallsystems wurde teilweise von der PBC-Terminologie von HARTMAN (1979) abgeleitet.

Im folgenden werden die Grundprinzipien der herangezogenen Theorie beschrieben.

Durch die Verteilung von starken Bindungsvektoren innerhalb einer Kristallstruktur konnte ein Zusammerhang zwischen dieser und der Kristallmorphologie hergestellt werden.

Die wirkliche Länge der starken Bindungsketten, die den Wachstumsmechanismus bestimmen, werden PBC-Vektoren genannt (Periodic Bond Chain Vector).

Die "ununterbrochene Bindungskette" oder Bindungsebene bestimmt die Morphologie einer Kristallkante oder Kristallfläche.

In bezug auf die PBC-Vektoren einer Struktur unterscheiden die oben genannten Autoren drei Arten von Kristallflächen:

- "F-Flächen (F=flat), wobei innerhalb einer Schicht d_{hkl} PBCs in zwei oder mehr Richtungen laufen.
- S-Flächen (S=stepped), wobei in einer solchen Schicht nur ein PBC vorhanden ist.
- K-Flächen (K=kinked), wobei innerhalb der Schicht d_{hkl} kein PBC möglich ist."
  (Hartman, 1979)

Die F-Flächen sind die habitusbestimmenden Flächen. Die Wachstumsgeschwindigkeit einer Kristallfläche hängt davon ab, ob sie eine F-, S- oder K-Fläche ist. Bei Idealkristallen besteht die Mehrheit der Gleichgewichtflächen aus F-Flächen, die S-Flächen treten gelegentlich auf und K-Flächen sind sehr selten oder nicht vorhanden.

2. TOPOGRAPHIE DER WIRTOBERFLÄCHE

2.1 FLÄCHE (100)

Bei der mikroskopischen Untersuchung der [001] - Streifungen konnten drei morphologische Hauptbereiche erkannt werden, die durch gradative Übergänge miteinander verbunden sind.

a) Glatte Stufen
Aufeinander oder nebeneinander liegende Ebenen, die von den Hauptstreifungen [001] und Nebenstreifungen // [012] [0$\bar{1}$2] begrenzt werden. Der Höhenunterschied zwischen den Ebenen ist gleichmäßig und tendiert nach Null, so daß bei einer Vergrößerung von 20.000 x morphologisch sehr glatte Flächen vorhanden sind (Abb. 15 und 16).

b) Wellige oder rauhe Streifen
Eine Reihe von morphologisch gegliederten Ebenen, die unregelmäßige Höhenunterschiede zeigen. Die wellige Struktur verdeckt die Nebenstreifungen der Fläche (Abb. 15).

c) Grenze (100) (hk0) oder (hkl)
Hier findet man größere regelmäßige Höhenunterschiede zwischen den [012] [0$\bar{1}$2] Nebenstreifungen.
Die Indizes der Fläche werden allmählich geändert.
Es treten auch Dreieckstrukturen (dreieckige Vertiefungen) unterschiedlicher Orientierung auf (Abb. 17).

Die Ausbildung der Haupt- und Nebenstreifungen auf der (100)-Fläche ist eng an die zweidimensionale Ausdehnung der Wachstumsebene während der Entwicklung der Würfelflächen gebunden. (100) ist eine typische F-Fläche (HARTMANN & PERDOK, 1955, a, b, c und SUSUKI, 1962). Wellige oder rauhe Streifen könnten durch Auflösung einer

Abb. 16 - Der glattere Bereich der (100)-Pyritoberfläche wird von der Hauptstreifung nach [001] charakterisiert. (REM-Aufnahme)

Abb. 17 - An der Grenze zwischen (100) und (210) der Pyritkristalle kommen dreieckige Vertiefungen unterschiedlicher Orientierungen vor. (REM-Aufnahme)

anderen Form verursacht sein. Ein Hinweis dafür ist die schon beschriebene Trachtänderung von Pyritoeder zum Würfel (Abb. 9).

Dabei wird die Topographie der (100)-Ebene vom Wachstumsprozeß der (210)-Ebene charakterisiert. Die durch Auflösungsprozesse entwickelten Würfelflächen sind Schnitte von (210).

Die Morphologie wird durch das Weiterwachsen der (100) - Ebenen als F-Flächen allmählich verdeckt.

2.2 FLÄCHE (210)

Drei Hauptmerkmale charakterisieren die (hk0)-Ebenen :

- Hauptstreifungen nach [001]
- Nebenstreifungen nach [$\bar{1}$20]
- Dreieckstrukturen

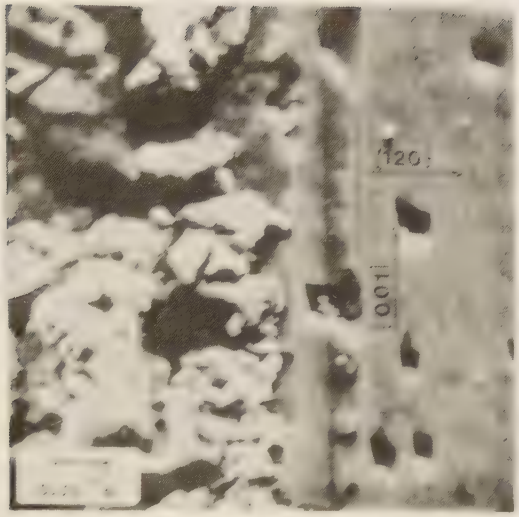
Hauptstreifungen sind parallele oder fast parallele Streifen, die von (h00) oder (0k0) gebildet werden (Abb. 18).

Ungestreifte Flächenbereiche sind von Nebenstreifungen [$\bar{1}$20] beeinflußt.

Im Vergleich zu den [001]-Streifungen sind die [$\bar{1}$20] - Streifungen sanfter, welliger, teilweise sogar unkenntlich (Abb. 19).

Es finden sich jedoch Unregelmäßigkeiten in Form positiver und negativer Parallelepipede (Abb. 19).

Bei der Untersuchung der Anfangsstadien der Dreiecksgruben (Dreieckstrukturen) wurden rundliche,fächerförmige, parallel gereihte Vertiefungen entdeckt, und zwar in den Bereichen ohne kontinuierliche Hauptstreifung nach


[120]
[001]

[001]
[100]

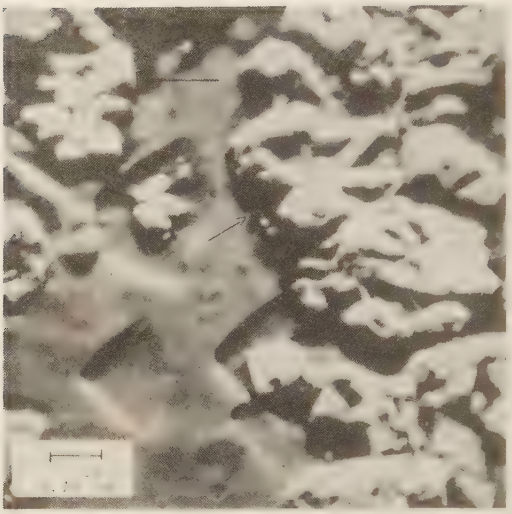


Abb. 20 - Fächerförmige Strukturen der (210)-Fläche mit sechseckigen sternförmigen Bleiglanzen . (REM-Aufnahme)

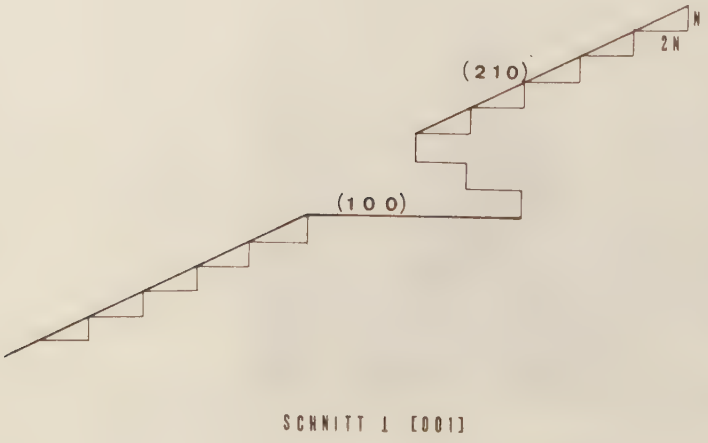


Abb. 21 - Theoretischer Schnitt (210)-Pyrit .

[001] (Abb. 20), d. h., in den Bereichen der Nebenstreifungen. Das Wachstum von (hk0) wird stark von der unterschiedlichen Ausdehnung von (h00) beeinflußt. So entstehen die markanten Streifungen nach [001] sowie die Dreieckstrukturen (Abb. 21). Die [001]-Streifungen sind Wachstumsstufen der (210)-Ebenen als K-Fläche (HARTMANN & PERDOK, 1955). Die Entwicklung von F-Flächenbereichen auf (210) verursacht die Nebenstreifungen [$\bar{1}$20] (Abb. 10 und 22).

Die fächerförmigen Dreieckvertiefungen (Abb. 20) sind wahrscheinlich durch die Entwicklung von F-Bereichen auf K-Bereichen entstanden.

2.3 FLÄCHE (321)

Verzerrte drei- und viereckige Vertiefungen sowie welli-ge Stufen, die parallel verlaufen, bei jedoch verschiedenen Orientierungen, verursachen eine sehr unregelmäßige Oberfläche, die stellenweise grobe Störungen wie Sprünge, Risse und Hohlräume zeigt (Abb. 22, 23, 24, 25, 26, 27 und 28).

Das Vermehren solcher topographischer Elemente erzeugt eine schuppenartige nach verschiedenen Richtungen feinstrukturierte Oberfläche.

Einige sehr glatte Bereiche sind jedoch noch zu finden (Abb. 25).

2.4 (hkl) - EBENEN DES II. DIPLOIDS

Es handelt sich hier um Grenzbereiche zwischen den (210)- und (321) - Ebenen.

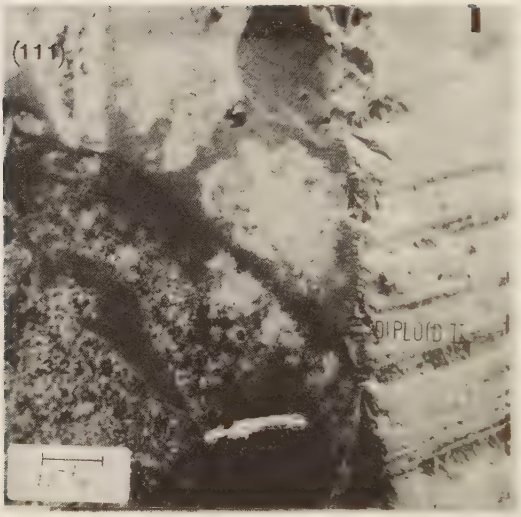


Abb. 22- Grenze zwischen (321) , (111) , (210) und Diploid-II-Flächen. (Opt.Bild)

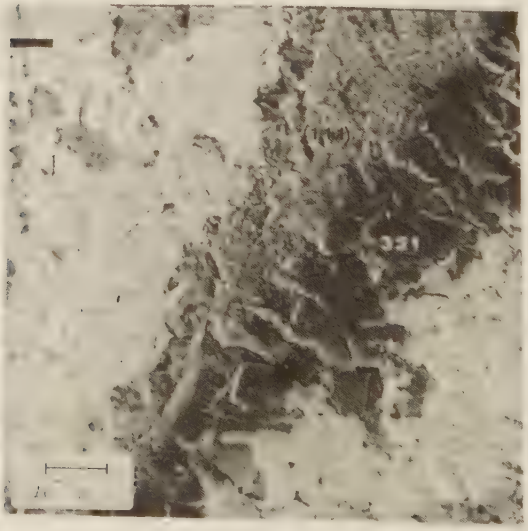


Abb. 23 - Détail Grenze (321) - (111). (REM-Aufnahme)

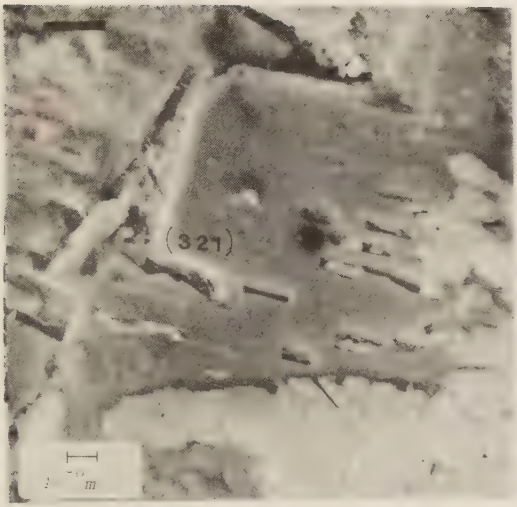


Abb. 24 - Topographie der (321)-Ebene. (REM-Aufnahme)

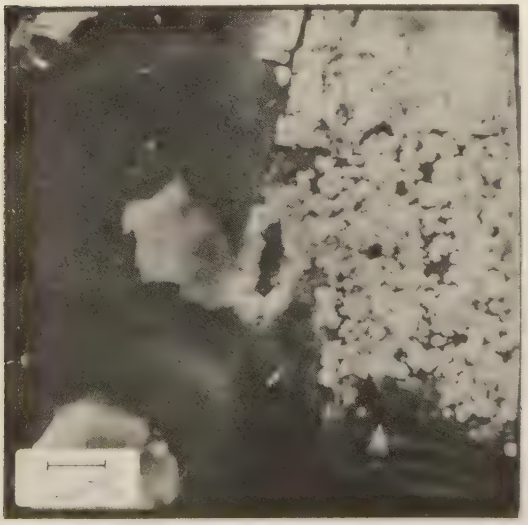


Abb. 25 - Ebene (321) mit glatten und unregelmässigen Bereichen. Dekorationseffekt des Bleiglanzes . (REM-Aufnahme)

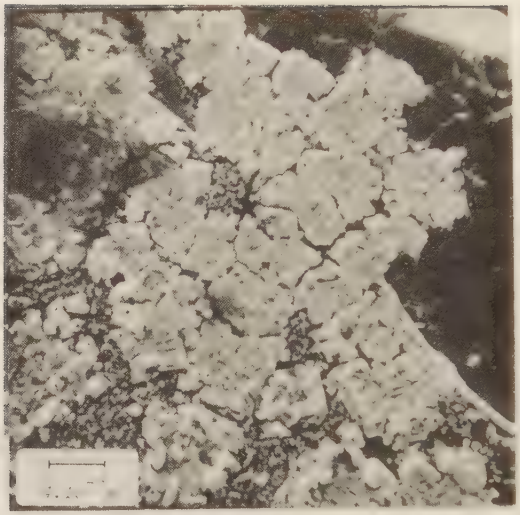


Abb. 26 - Fläche (321) mit Aufwachsung . (REM-Aufnahme)

Abb. 27 - Beziehung zwischen Aufwachsung und Topographie auf (321) . (REM-Aufnahme)

Abb. 28 - Fläche (321) mit Aufwachsung . (REM-Aufnahme)

Abb. 29 Zwei Orientierungen des Bleiglanzes-(111) auf (100)-Pyrit.
Z = Zwillingsbildung (REM-Aufnahme)

Die charakteristische Topographie ist sehr stufig. Die Stufen sind parallel mit unterschiedlichen Abständen voneinander.

Die Grenze zwischen (210)- und (321)- Ebenen schlängelt sich unregelmäßig dazwischen nach einer theoretischen Richtung $[1\bar{2}4]$.

Hier geht ein topographischer Bereich allmählich in den anderen über (Abb. 22).

2.5 (111) - EBENEN

Die (111)-Ebenen sind dreieckig feinstrukturiert nach $[1\bar{2}1]$, $[11\bar{2}]$ und $[\bar{2}11]$ (Abb. 23).

3. UNTERSUCHUNG DER AUFWACHSUNGSSCHICHT

3.1 AUFWACHSUNGEN AUF (100)

Bleiglanz bildet auf den (100)-Flächen des Pyrits drei- oder sechseckige tafelige Kristalle unterschiedlicher Größen von regulärer Form {111} + {100} .

Die durchschnittliche Größe liegt im Bereich 0.1 - 0.5 mm. Das Zusammenwachsen der Bleiglanz-Blättchen führt zu größeren Individuen, welche die Pyritfläche teilweise bedecken können.

Die Kristalle haben entweder parallele oder senkrecht zueinander stehende Kanten (Abb. 29).

Die zwei Orientierungen wurden auf derselben (100)-Fläche an 24 Kriställchen gezählt. Dabei ergaben 18 Individuen

(67 %) Orientierung I mit parallelen Kanten und der Rest (33 %) die Orientierung II mit senkrechten Kanten. Beide Orientierungen widersprechen den Angaben von MÜGGE (1901) [010]-Pyrit // [1$\bar{1}$0]-Bleiglanz .

Es gibt Abweichungen innerhalb der allgemeinen Orientierung der Bleiglanze.

So wurde beobachtet, daß Kristalle eine gewisse Drehung beim Wachsen erfahren können. Sie zeigen dann eine flache, rosettenartige Form (Abb. 8). Es wird angenommen, daß solche Fehlorientierungen durch Wachstum auf Streifungsstufen verursacht werden. Es konnten außerdem folgende Orientierungen beobachtet werden (Abb. 14).

[$\bar{1}$10]-Bleiglanz // [001]-Pyrit oder // [012]-Pyrit

und [0$\bar{1}$2]-Pyrit

In den Anfangsstadien des Aufwachsens werden Gruppen von Kriställchen gebildet, die sehr regelmäßig in parallelen Reihen orientiert sind. Dadurch entstehen auf der (100)-Fläche deutliche "Streifungen", die aus aneinandergereihten kleinen PbS-Pyramiden bestehen, die einer gemeinsamen geradlinigen Kante folgen. In dem Bereich werden nur {100} -Formen senkrecht zur 3-zähligen Achse gefunden.

Das Fortwachsen der {100} -Kristalle endet als Kombination von {100} und {111} -Formen. Die Weite einiger "Bleiglanz-Streifungen" beträgt ca. 1 µ - für die feinsten und 5 µ für die mittlerer Größe. Sie schließen sich zu größeren Kristallen zusammen (Abb. 30 und 31).

Die Topographie des Trägers in dem Bereich ist stufig und die Bleiglanzpyramiden passen sich den Stufen an. Abweichungen von der gemeinsamen geradlinigen Kante treten nicht auf, jedoch können die 3-zähligen Achsen gegenüber der Lage [111]-Bleiglanz // [100]-Pyrit verkippt sein (Abb. 30).

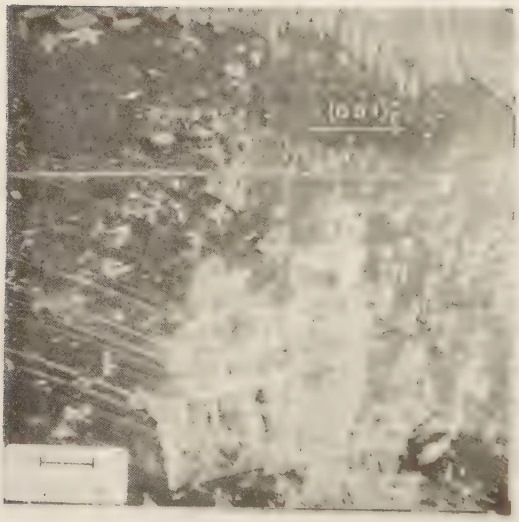


Abb.30 - Bevorzugtes Aufwachsen auf (100) . (REM-Aufnahme)

Abb. 31 -Detail der Abbildung 30 . (REM-Aufnahme)

3.2 AUFWACHSUNGEN AUF (210)

Die Oberfläche von (hk0) ist unregelmäßiger als (h00). Bei der vergleichenden Beobachtung der (h00) - und (hk0)- Ebenen ist es auffallend,daß sich das Aufwachsen feinkristallisierter Bleiglanze (≅ 1µ - 10µ) vornehmlich auf (hk0) vollzieht (Abb. 32).

Die unebenere Topographie der Pyritoederfläche bietet dem Bleiglanzüberzug zahlreiche Wachstumsstellen an.

Bleiglanzkristalle wachsen vorzugsweise an der Grenze zwischen den Stufen in parallelen Reihen von Einkristallen oder Kristallaggregaten unterschiedlicher Orientierungen. Sie folgen den Unregelmäßigkeiten der Wachstumsstrukturen von (210) (Abb. 33 und 34).

Das Aufwachsen kann statistisch folgender Regel untergeordnet sein: eine Kante der Bleiglanze sitzt parallel den Streifungsrichtungen der Fläche (Abb. 33). So findet man stark gerundete und halb korrodierte, zonargebaute Bleiglanze mit Kanten, die den Parallelepipedstrukturen (Abb.35) oder den Grenzen der dreieckigen Vertiefungen parallel verlaufen. Hier wurden schöne, sechseckige, sternförmige Bleiglanzindividuen beobachtet (Abb. 20).

Die folgende Tabelle (Tab. Nr. 5) stellt den Zusammenhang zwischen Topographie der (210)-Fläche und Orientierung der Aufwachsung her.

Die Fehlorientierung der Bleiglanzaggregate auf den Dreieckstrukturen ist sehr häufig und hängt von der Unregelmäßigkeit der Struktur ab. Auf den stark gestreiften (100)-Grenzebenen findet man dieselbe Orientierung von gereihten Bleiglanzpyramiden wie auf der Würfelfläche (Abb. 36 und 37).

Zusammenhänge zwischen Topographie und Orientierung der Aufwachsung auf (210) Pyrit (1)

PROBE	DOMINIERENDE MORPHOLOGIE BEIM PYRIT	ORIENTIERUNG DER AUFWACHSUNG
10	Neben- und Hauptstreifungen // $[\bar{1}20]$ und [001]	Würfelkante$_B$ // $[001]_P$
3	Neben- und Hauptstreifungen // $[\bar{1}20]$ und [001]	Würfelkante$_B$ // $[001]_P$
12 A	Nebenstreifungen // $[\bar{1}20]$ und Dreieckstrukturen (2)	Würfelkante$_B$ // Dreieckstreifung$_P$ (2)
12 B	Neben-, Hauptstreifungen und Dreieckstrukturen // $[\bar{1}20]$ und [001], (2)	Würfelkante$_B$ // Dreieckstreifung$_P$(2)
12 C	Neben-, Hauptstreifungen und Dreieckstrukturen // $[\bar{1}20]$ und [001], (2)	Würfelkante$_B$ // $[001]_P$
8	Neben-, Hauptstreifungen und Dreieckstrukturen // $[\bar{1}20]$ und [001], (2)	Würfelkante$_B$ // $[001]_P$

(1) B = Bleiglanz
P = Pyrit

(2) Die Orientierung der Dreieckstreifung schwankt um $[1\bar{2}1]$ mit Abweichung in Richtung $[1\bar{2}3]$. Siehe Abb. 3.

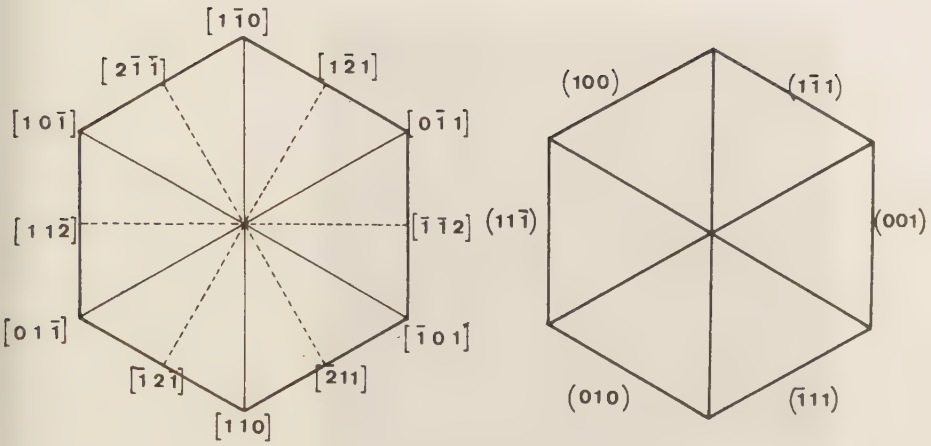


Abb.32 - Modell eines {100} + {111} -Bleiglanzkristalls mit wichtigen kristallographischen Richtungen .

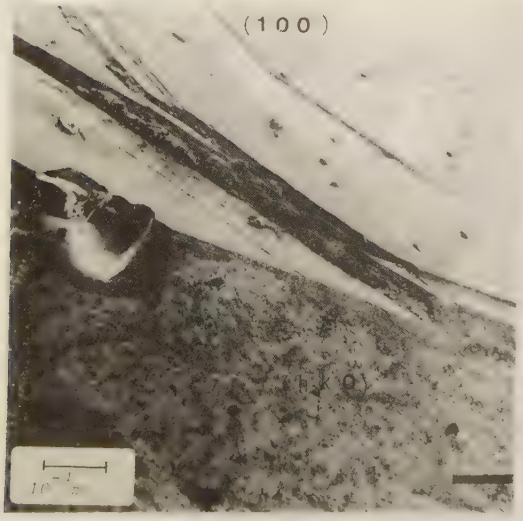


Abb.33 - Das Aufwachsen feinkristallisierter Bleiglanze vollziet sich vornehmlich auf {hk0} . (REM-Aufnahme)

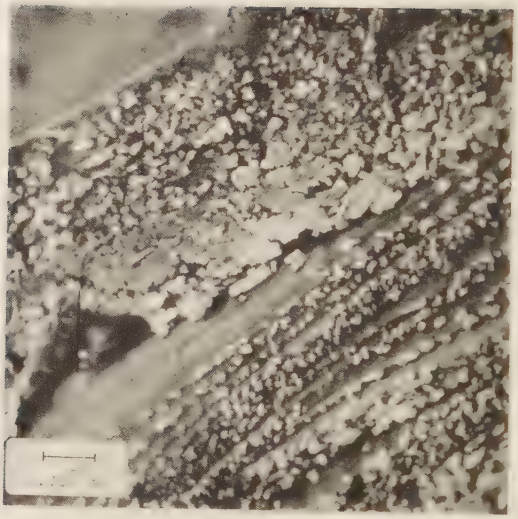


Abb. 34 - Bleiglanz wächst auf (210) vorzugsweise an der Grenze zwischen den Stufen in parallelen Reihen von Einkristallen oder Kristallagregaten unterschiedlicher Orientierungen . (REM-Aufnahme)

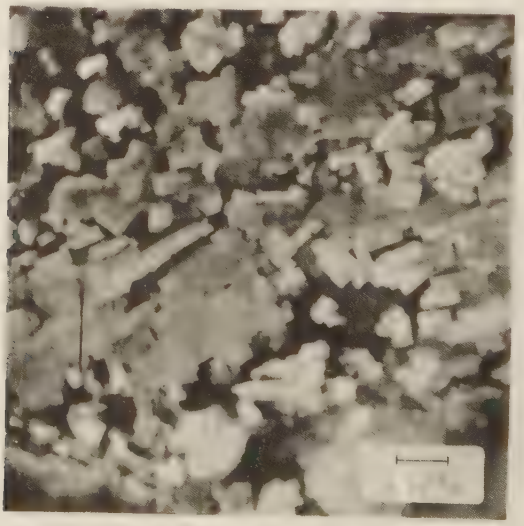


Abb. 35 - Detail Abb. 34 . (REM-Aufnahme)

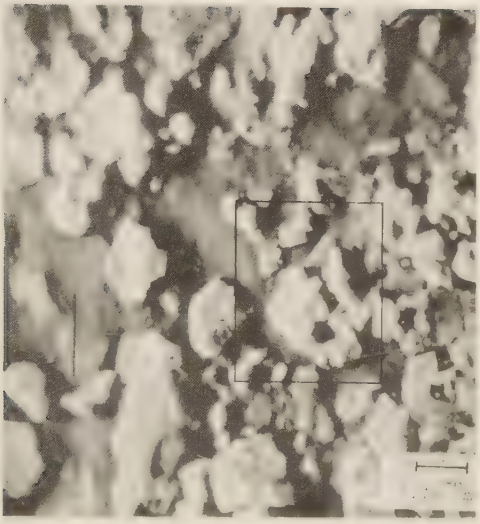


Abb. 36 - Bleiglanz sitzt auf (210) mit Kanten parallel den Parallelipipedstrukturen der Oberfläche des Pyrits . Beziehung : Unregelmässigkeit der Orientierung - Unregel - mässigkeit der Trägeroberfläche . (REM-Aufnahme)

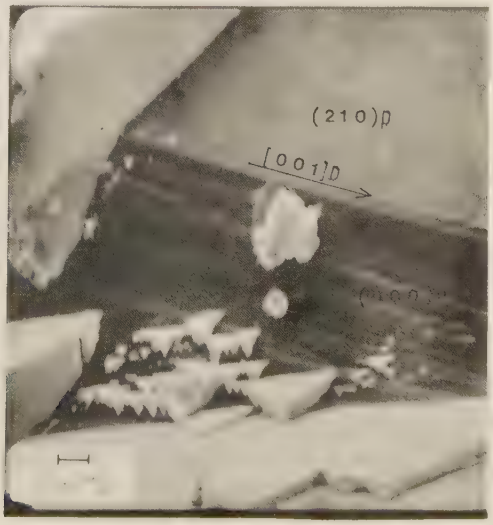


Abb. 37 - Bevorzugtes Aufwachsen auf der (100)-Grenzebene einer Dreieckstruktur auf (210) . (REM-Aufnahme)

Wo die Fläche glatter wird, ist die Orientierung auf (210) einheitlicher. In diesem Fall findet man parallel gewachsene, nach [$\bar{1}\bar{1}$2] verlängerte Bleiglanzpyramiden.

Im allgemeinen sind die Bleiglanzkristalle sehr stark skelettförmig oder korrodiert, wodurch schöne Zonarstrukturen auftreten (Abb. 38).

Die rasterelektronenmikroskopisch erkennbaren Formen sind Würfel und Oktaeder, die einzeln oder kombiniert vorkommen (Abb. 39, 40 und 41).

Die Oberfläche der Bleiglanze ist, wie bekannt, oft stark deformiert (Abb. 42).

Bleiglanz sitzt direkt auf den Pyritflächen (Abb. 42). Eine Verallgemeinerung dieser Beobachtung ist jedoch nicht gesichert.

Es wurden noch drusenartige Aggregate aus Einkriställchen unterschieden. Sie füllen Defekte und Vertiefungen der Pyritoberfläche (Abb. 43). Stellenweise sind auch "puzzleartige", verzerrte und stark skelettförmige sechseckige und rhombische Blättchen zu finden (Abb. 44).

In Abb. 30 sieht man, daß die Grenzschicht zwischen Bleiglanz und Pyrit sich der Pyritoberfläche anpaßt, sie folgt bei ihrem Wachstum den verschiedenen Stufen der Pyritstreifungen genau.

3.3 AUFWACHSUNGEN AUF (111), (321) UND (hkl)-FLÄCHEN

Im Abschnitt "Fläche-(210)" wurde schon erwähnt, daß das Aufwachsen von PbS, im Vergleich zu (h00), die (hk0) und (hkl) Flächen des Pyrits bevorzugt.

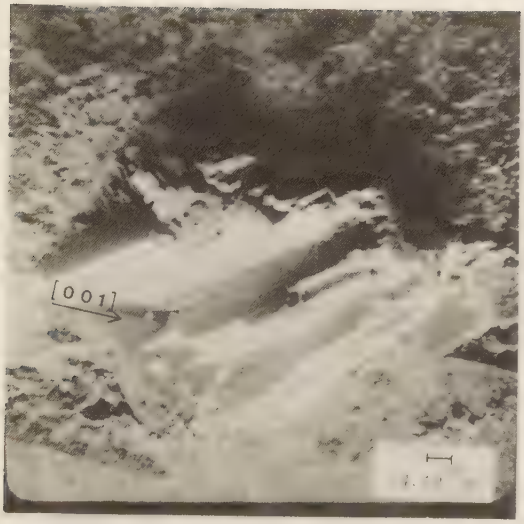


Abb. 38 - Missorientierung der Aufwachsung in einer Dreieckstruktur auf (210) .(REM-Aufnahme)

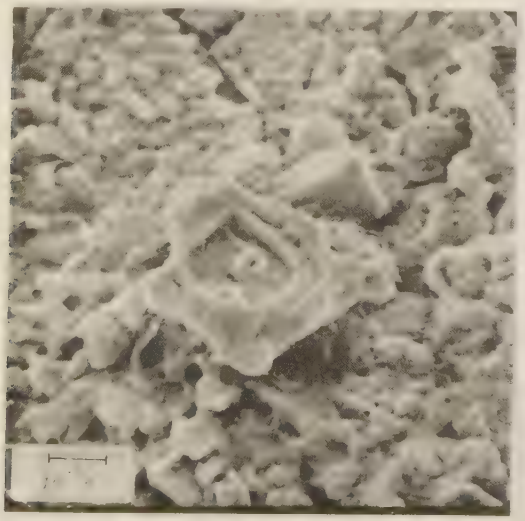


Abb. 39 - Zonarstrukturierter Bleiglanz auf (210)-Pyrit . (REM-Aufnahme)

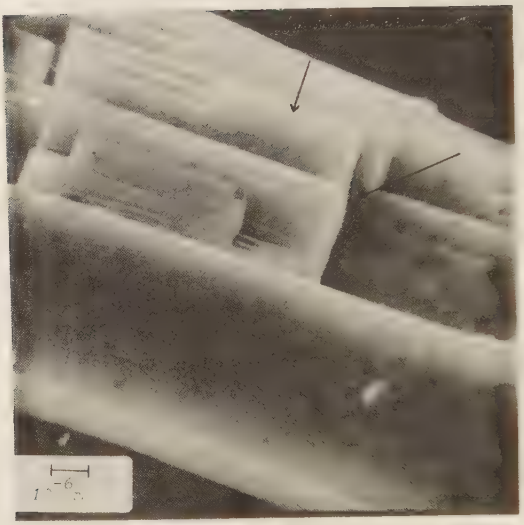


Abb. 40 - [100] - und [110] -Wachstumsfronten an der Stufe des Bleiglanzes auf (210)-Pyrit. (REM-Aufnahme)

Abb. 41 - Kubische Wachstums- oder Auflösungsstruktur des Bleiglanzes auf (210) der Bleiglanzoberfläche. (REM-Aufnahme)

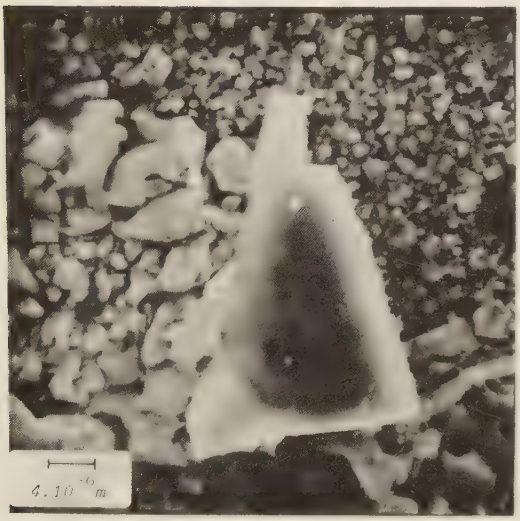
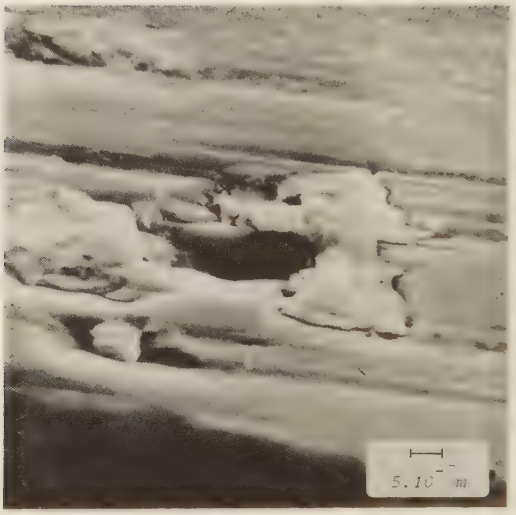


Abb. 42 - Bleiglanzkristall mit Vizinalfläche. (REM-Aufnahme)

Abb. 43 - Deformierung der Bleiglanzoberfläche. Bleiglanz sitzt direkt auf Pyrit. (REM-Aufnahme)



Abb, 44 - Bleiglanz füllt Defekte der Pyritoberfläche . (REM-Aufnahme)

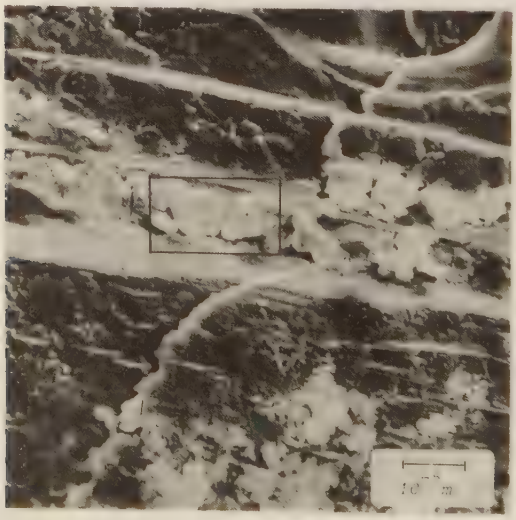


Abb. 45 - Drei- und sechseckige Anfangsformen auf einer (210)-Wachstumssufe . (REM-Aufnahme)

Die Untersuchung von PbS auf (hkl)-Flächen hat die Beobachtungen auf den Pyritoederflächen ergänzt.
Es wurden zwei primäre Hauptformen erkannt:

- Würfel und
- Oktaeder

Kombinationen oder Schnitte der beiden, und skelettförmige sowie rundliche Kristalle, wurden am häufigsten beobachtet.

Die Oberfläche der Bleiglanze, wenn nicht künstlich deformiert (durch Behandlung der Proben), ist außerordentlich rauh. Die würfeligen Formen tendieren zu F-Flächen (Abb. 39). (100)-Flächen werden durch die Wachstumsfront von S-(hk0)-Flächen gestreift.

Bei Kristallen in der Größenordnung von 1 µ sind noch überwiegend flache Bereiche zu beobachten.

Die Größe der Kristalle schwankt von ca. 1 µ bis 0,05 mm und bis zu millimetergroßen Individuen (makroskopisch sichtbar) in den Dreieckstrukturen.

Die kleineren Kristalle (10 - 20 µ) sitzen drusenartig in mehreren Orientierungen (Abb. 28) neben puzzleförmigen Aggregaten aus sehr rauhen Kristallen, die größer sind (≅ 0,05 mm).

Es wurde überall eine sehr enge Beziehung zwischen den Bedingungen auf der Trägeroberfläche und der Orientierung der Aufwachsung beobachtet.

Bei parallelen Stufenbereichen sitzen die Bleiglanze auf den Wachstumsstufen des Pyrits (Abb. 45).

Abb. 25 zeigt einen Übergang vom rauhen zum flachen Bereich. Bleiglanz sitzt bevorzugt auf den durch Aufrauhung entstandenen Wachstumsplätzen. In Hohlräumen wachsen die Bleiglanzkristalle drusenartig und ohne bevorzugte Orientierung.

Bei Stufen folgt die Form der Aufwachsungsschicht genau der Oberflächenmorphologie des Pyrits (Abb. 25 und 46). In der Nähe von parallel entwickelten morphologischen Merkmalen sind auch parallel gewachsene Bleiglanze in Tetraederform zu finden.

4. DISKUSSION

Die (hkl)-Flächen (321, 111 und II. Diploid) sind bei den untersuchten Pyritkristallen vergröberte Flächen.

Bei der Untersuchung der Topographie der (100)- und (210) (hk0)-Ebenen wurde diese Problematik schon teilweise angeschnitten, ohne daß jedoch die gesamten topographischen Daten berücksichtigt wurden.

In der Theorie des Kristallwachstums behauptete STRANSKI (1928), daß alle kristallographisch indizierbaren ebenen Schnitte durch das Gitter als glatte oder vollständige Fläche bezeichnet werden sollen.

HARTMANN & PERDOK (1955 a, b und c) entwickelten ein hypothetisches Modell, um die Struktur und Morphologie der Kristalle miteinander in Beziehung zu bringen.

Nach HARTMANN & PERDOK (op. cit.) teilt HONIGMAN (1958) die wichtigsten Flächen ein: z. B. (100), (111) und (210).

Alle theoretischen Überlegungen um die Beziehungen von Morphologie und Struktur stützen sich auf Ideale oder

Abb. 46 - Bei parallelen Stufenbereichen sitzen die Bleiglanze auf den Wachstumsstufen des Pyrits. Fläche-(321) .(REM-Aufnahme)

Abb. 47 - Bei Stufen tendiert die Aufwachsungsschicht auf (210)- dazu , genau der Oberflächemorphologie des Pyrits zu folgen . (REM-Aufnahme)

im Labor gezüchtete Kristalle. Es ist jedoch schon erkannt worden, ebenso von den obengenannten wie von anderen Wissenschaftlern, daß das Wachstum von Kristallen in der Natur nicht auf allen Flächen gleichmäßig erfolgt.

SUZUKI (1962) erkannte bei der Beobachtung natürlicher Pyrite, daß nicht alle kristallographischen Ebenen von den entsprechenden Netzebenen gebaut werden. Er schreibt : "Considering the crystal face developing during the growth, when the face develops accompanying a pile of growth layer, there is produced two faces, namely, an expanding face along the layer and an edge face at the end of layer (Fig. 10).The former is called "primary crystal face" tentatively, because it is most essential for the growth of layer. When the growth takes place in one face only, the surrounding edge faces are considered as "secondary faces". So far as these are considered in general, such secondary crystal faces have higher indices than the primary crystal face, and are considered as the so-called vicinal face.

However, it is not necessary that the secondary crystal faces always show high indices, but may have low indices (Fig. 10 B).

Such secondary crystal face contains many layers developed under various conditions of cristallization".

HARTMANN & PERDOK (1955) haben darauf hingewiesen, daß es große Unterschiede zwischen "a mineral and a laboratory product" gibt. S.- und K.-Formen in Mineralien sind nach ihrer Meinung das Produkt abwechselnder Prozesse von Wachstum und Auflösung in einem unreinen Milieu.

In einer neuen Zusammenfassung der Theorie von HARTMANN (1979) wird die Problematik reicherer Morphologie von

Mineralkristallen eingehend diskutiert.

Die beobachteten topographischen Charakteristika von Pyrit und Bleiglanz werden im folgenden im Licht der Theorie von HARTMAN analysiert.

Vier Faktoren beeinflussen das Abweichen vom Modell bei Mineralkristallen (HARTMAN , 1979) :

- Übersättigung
- Fremdstoffe
- Temperatur
- Zufuhr der Nährflüssigkeit

Zu "Übersättigung" :
Durch Erhöhung der Übersättigung kann eine Trachtänderung auftreten und K-Flächen entwickelt werden.

K-Flächen können außerdem entwickelt werden durch das Wachsen von {111} -Formen bei NaCl-Strukturtypen. HARTMAN (1979) zitiert KERN (1955) wie folgt : "Vermutlich wird bei hoher Übersättigung die Dehydratation (oder allgemeiner die Desolvatation) der Ionen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt".

In den untersuchten Proben konnte eine Trachtänderung beobachtet werden (Abschnitt III - 1.1) : {210} nach {100} . Dadurch werden die (100)-Ebenen stellenweise zu K-Flächen.

Zu "Fremdstoffe" :
Die Rasterelektronenmikroskopie ergab, daß das Aufwachsen von Bleiglanz auf Pyrit erst zustande kam, nachdem die Kristallisation des Pyrits vollendet war, so daß der Bleiglanz keinen Einfluß auf die Morphologie des Pyrits gehabt hat. Eine kristallchemische Untersuchung des Zonarbaus des Pyrits wäre somit für die strukturelle Lösung des epitaktischen Problems nicht entscheidend.

Der Einfluß von Spurenelementen auf die Morphologie wurde nicht untersucht.

ENDO & SUNAGAWA (1973) haben bei der Untersuchung natürlicher Pyrite [$\bar{1}$20] Streifungen beobachtet. Sie beziehen die Entwicklung der Streifungen auf Adsorption von Fremdstoffen auf (210) und erklären auf diese Weise eine Veränderung der (210)-Flächen von S-Flächen zu F-Flächen.

Eine Zusammenfassung der eigenen Beobachtungen ergibt :

- (001)-Flächen sind topographisch überwiegend flach, stellenweise aber stufig oder vergröbert
- (210)-Flächen sind überwiegend stufig, stellenweise vergröbert durch die Entwicklung von Dreieckstrukturen oder flach durch die Entwicklung von [$\bar{1}$20]Streifungen
- (111)-Flächen sind überwiegend vergröberte Flächen, stellenweise flach oder stufig
- (321)-Flächen sind überwiegend stufig mit wichtigen flachen und vergröberten Bereichen.

Zur "Temperatur" :
Die Beobachtung von Vertiefungen und inselförmigen Vergröberungen der Oberfläche von FeS_2 und PbS weisen auf Schwankungen der Kristallisationstemperatur hin (u. a. HARTMAN, 1979).

Die topographisch sehr unregelmäßigen Bereiche aller untersuchten Flächen deuten Auflösungs- und Wachstumsprozesse an.

Zu "Zufuhr der Nährflüssigkeit" :
Es wurde bemerkt, daß nicht alle Rauhigkeiten der Oberfläche konkordant zur entsprechenden Symmetrie der Flächenebenen sind. Dies deutet auf eine nicht kugelsymmetrische Umgebung hin, die durch "Dispersion" der Wachstumsgeschwindigkeit symmetrisch äquivalenter Flächen zum Auftreten von Kompensationsflächen führen kann.

Die PBC-Vektoren sind ein Bestimmungsparameter der Oberflächenstruktur eines Kristalls.

Auf der Oberfläche sind die periodischen Bindungsvektoren ungesättigt und können eine orientierte Aufwachsung einer fremden Mineralphase dadurch beeinflussen,daß :

- die Oberflächenenergie umso höher ist, je mehr Hauptbindungsvektoren die betreffende Fläche durchstoßen
- eine statistische Verteilung von ungesättigten Stellen auf der Oberfläche entlang den PBC-Vektoren vorhanden ist.

Die Untersuchung der dünnen Aufwachsungsschicht wurde vor allem durch Verunreinigungen (ZnS, Chlorit, Tonminerale)* gestört.Die Bestimmung der PbS-Schicht wurde qualitativ mit der Mikrosonde durchgeführt. Hier sollte betont werden, daß der Untersuchungstiefenbereich der Elektronenstrahlmikrosonde bei 10^4 Å liegt.

Rasterelektronenmikroskopisch wurde sie durch das Reflexionsvermögen von Pb in Vergleich zu den anderen Elementen der Umgebung durch Primärelektronen-Bilder untersucht; bessere Aufnahmen gelangen dann mit Sekundärelektronen.

* optische Bestimmung

V. - GEOMETRISCH-KRISTALLOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN

1. FESTSTELLUNG UND ORIENTIERUNG DER EPITAXIE

Zwei Pyrit-Einkristalle mit besonders schön aufgewachsenem Bleiglanzüberzug wurden unter dem Mikroskop für LAUE-Aufnahmen ausgewählt und aufbereitet. Die Auswahl der Proben folgte dem Kriterium der Diskordanz zwischen topographischen Elementen der Trägeroberfläche und Kantenrichtung der Aufwachsungskristalle.

Das Ziel dieses Abschnittes der Arbeit war es, die neu gefundenen Orientierungen auf der (100)-Fläche zu berechnen und das Aufwachsungsmodell bei anderen Flächen, z. B. (210), zu untersuchen.

Im Abschnitt III - 2.2 (Aufwachsung-Dreidimensionale Beobachtung) wurden Bleiglanzkristalle beschrieben, die auf dem Pyrit mit folgender Orientierung sitzen :

$[\bar{1}10]$ // [001] $\pm$ ca. 15°

$[\bar{1}10]$ // [010] $\pm$ ca. 15°

(Siehe Abb. 29)

Es wurde auch beobachtet, daß die Bleiglanzkristalle eine rosettenartige Struktur von gedrehten Kristallen zeigen. Die röntgenographische Untersuchung hat die makroskopische Erscheinung strukturell belegt.

1.1 LAUE-AUFNAHMEN DES PYRITS

Durch LAUE-Rückstrahlaufnahmen wurde die Orientierung des Trägers festgestellt.
15 Bilder wurden auf Probe A gemacht und 22 auf Probe B. Es wurde nach Stellen mit und ohne Kristallisationsfehler gesucht.

Probe A und B zeigen typische Pyritdiagramme (Abb. 48 und 53) mit deutlich erkennbarer m 3 (T_h) Symmetrie. Die Orientierung der Kristalle ist senkrecht (100).

Probe B zeigt stellenweise ein doppeltes Diagramm, das auf einen Kristallisationsfehler hindeutet. Die Zonen [010] sind fast koinzident und (001)-Reflexe weisen auf eine Verkippung der 2-zähligen Achsen von ca. 2° nach der Richtung [010] hin (Abb. 50 und 51).

1.2 LAUE-AUFNAHMEN DER AUFWACHSUNG AUF (100)-PYRIT

Durch LAUE-Aufnahmen der Gastkristalle mit $MoK_{\alpha 1}$ + $K_{\alpha 2}$ Strahlung konnten Informationen über tiefere Schichten von PbS erhalten werden (Abb. 49 und 52).

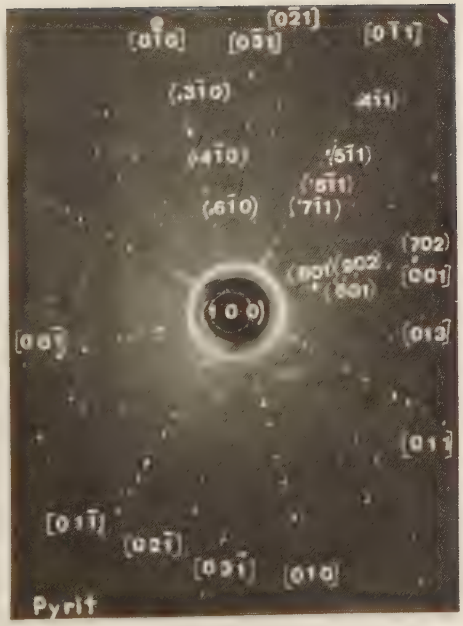


Abb. 48 - LAUE-Rückstrahlaufnahme des Pyrits
Einstrahlungsrichtung [100]
Abstand-Kristall: Film ca. 57 mm

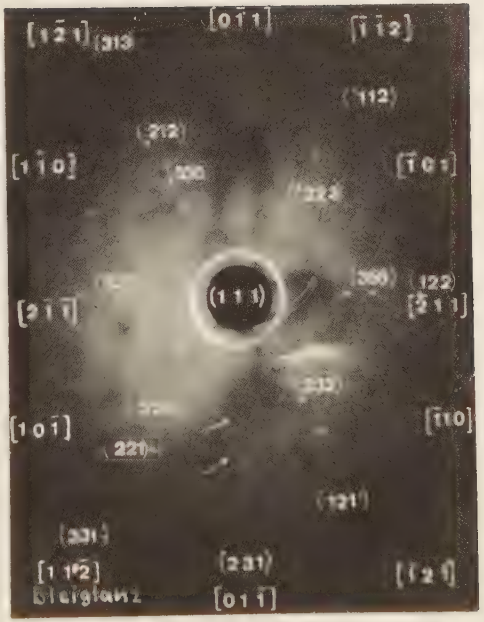


Abb. 49 - LAUE-Rückstrahlaufnahme des Bleiglanzes
Einstrahlungsrichtung [111]
Abstand-Kristall: Film ca. 57 mm
Die mit einem Pfeil markierten Reflexe gehören einem zweiten Individuum.

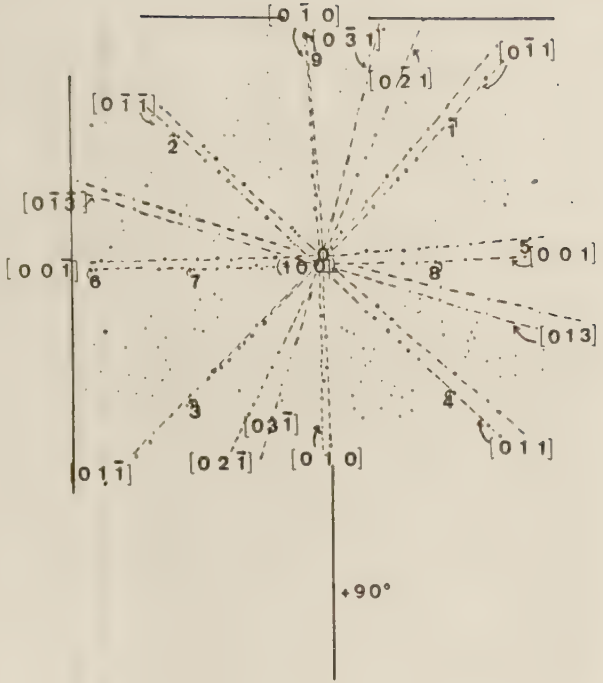


Abb. 50 - Zeichnung nach einem Pyrit-LAUE-Diagramm fast ⊥ [100]. Zwei Mosaikblöcke mit Verkippung der 2-zähligen Achse [100] Abstand-Kristall: Film 30 mm Belegmaterial am Ende der Arbeit.

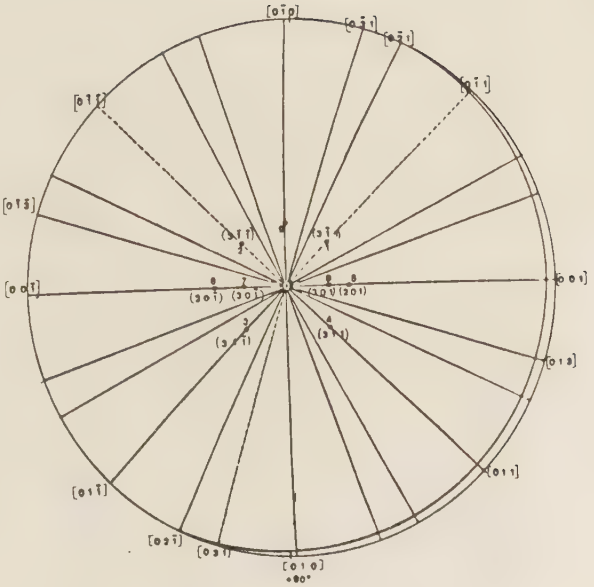


Abb. 51 - Stereographische Projektion des Kristalls (100) von Abb. 50. Die Kristallrichtungen [u v w] sind gegeben.

Zur Berechnung wurden die Aufnahmen von größeren Kristallen benutzt, um Interferenz mit den Pyritreflexen zu vermeiden.

Die Diagramme zeigen eine Verdoppelung und Verdreifachung von Punkten mit einer Abweichung von ca. 2-3°. Die Drehung kann um die 3-zählige Achse erfolgt sein oder durch Kippung von wenigen Graden aus der Position der 3-zähligen Achse nach unterschiedlichen Richtungen (Abb. 49, 53 und 55). Es handelt sich um Mosaikkristalle. Die Berechnung der Bleiglanzdiagramme bestätigt die Symmetrie des Kristalls.

Zwei Orientierungen konnten festgestellt werden, die Drehungen von 30° zueinander zeigen (Abb. 52 und 49) :

Probe Nr.	Orientierung	Orientierung
191 (B)	$[0\bar{1}1]_P$	$[\bar{1}10]_B$
192 (A)	$[011]_P$	$[\bar{1}10]_B$

Zwillingsbildungen nach $(\bar{1}10)$ des Bleiglanzes wurden beobachtet (Abb. 52). Bei 46 gemessenen Kristallen ist die Häufigkeit der Zwillingsbildung 20 %.

Abb. 54 stellt die vier häufigsten Lagen des Bleiglanzkristalls auf (100)-Pyrit dar. Die Drehung der Lage $[0\bar{1}1]_P$ // $[1\bar{1}0]_B$ nach $[011]_P$ // $[1\bar{1}0]_B$ ist auch röntgenographisch bestätigt worden (rosettenartige Kristalle). Bei dem Diagramm in Abb. 49 ist eine Wiederholung der $[10\bar{1}]$-Zone bei der $[2\bar{1}\bar{1}]$-Zone zu erkennen (Reflexe der zweiten Orientierung sind auf dem Bild mit Pfeilen markiert).

Es wurde die Gesetzmäßigkeit der zwei neu festgestellten Orientierungen untersucht. Auf der selben Pyritfläche wurden 46 Kristalle röntgenographisch (22) und optisch (24) gemessen. Die Ergebnisse sind auf Abb. 55 zusammengestellt. Auf dieser

Fläche sind keine Kristalle mit den Orientierungen der Gitternatur (GEBHARDT & NEUHAUS, 1972) beobachtet worden. Wo eine Schwankung der 3-zähligen Achsenlage auftritt, setzt sich eine fast Parallelität zwischen folgenden Richtungen fort :

Bleiglanz	Pyrit
$[02\bar{2}]$	$[03\bar{1}]$
$[10\bar{1}]$	$[0\bar{1}\bar{1}]$
$[1\bar{2}1]$	$[0\bar{1}1]$ (Abb. 48 und 49).

Bei Verdreifachung der Bleiglanzreflexe schwankt die Parallelität nach

$$[10\bar{1}]_B \;//\; [0\bar{3}1]_P$$

Abb. 52 - *LAUE-Rückstrahlaufnahme eines Bleiglanzes fast (111)*
Abstand Kristall: Film 30 mm
Zwillingsbildung nach Zone $[\bar{1}\bar{1}2]$.
*Die Zone [110] wird bei Zone $[\bar{1}2\bar{1}]$ wiederholt. *)*

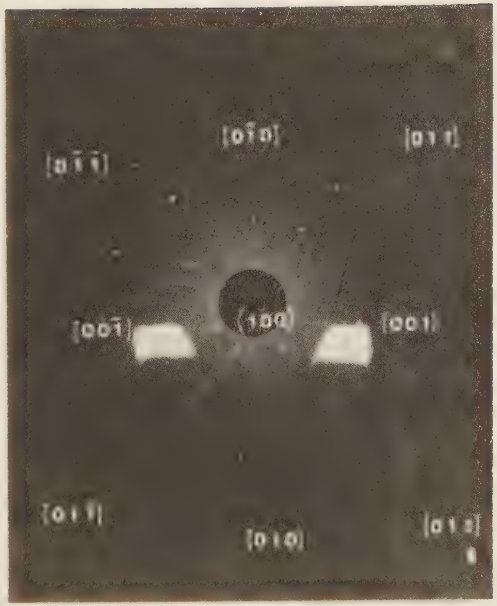


Abb. 53 - *LAUE-Rückstrahlaufnahme des Pyrits neben dem Kristall von Abb. 52 *)*
Abstand Kristall: Film 30 mm

**) Alle Richtungen auf den Diagrammen sind Kristallrichtungen [u v w]*

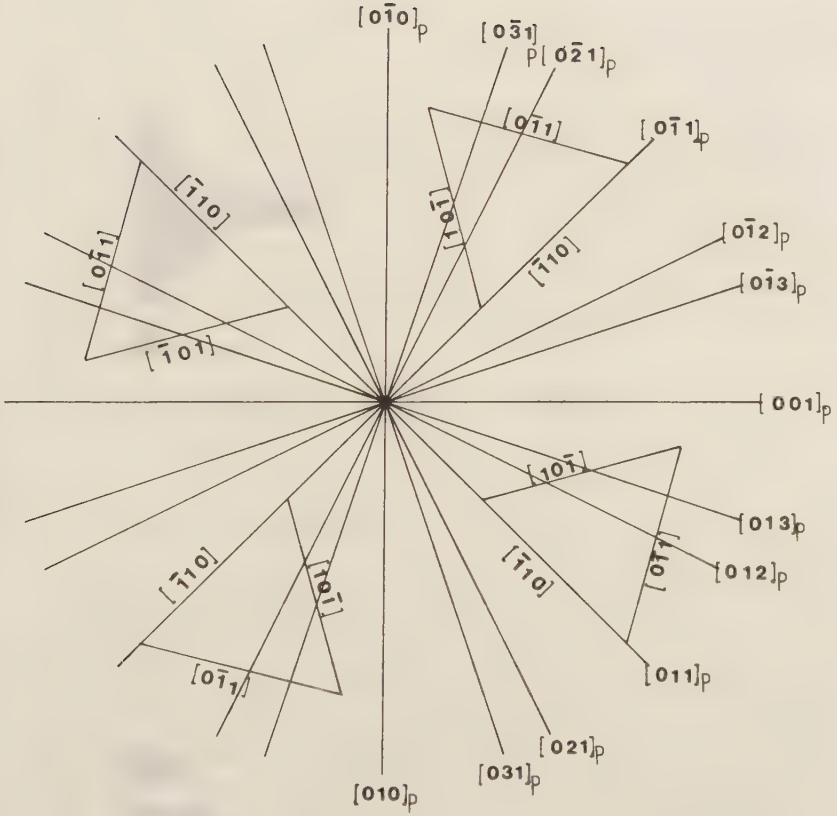
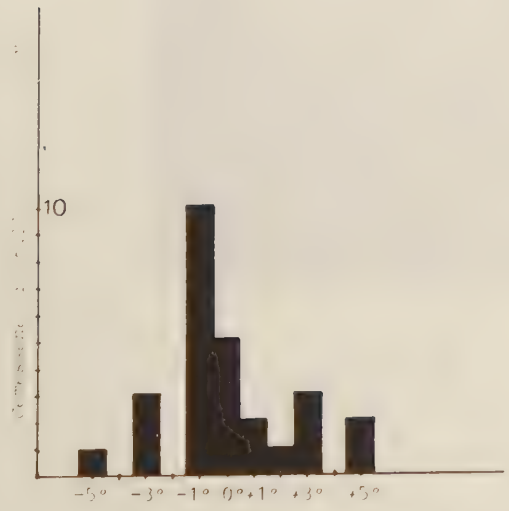
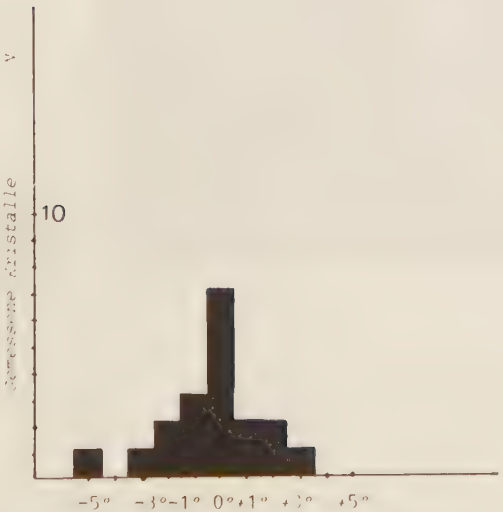


ABB. 54 *Die vier häufigsten Lagen der Bleiglanzkristalle auf (100) - Pyrit.*

ABB 55



Orientierung : $[011]_P$ // $[\bar{1}10]_R$



Orientierung : $[0\bar{1}1]_P$ // $[\bar{1}10]_R$

1.3 LAUE-AUFNAHMEN DER AUFWACHSUNG AUF (210)

Es wurde als nächstes der Versuch unternommen, orientierte Bleiglanze auf (210) zu finden.

Von ca. 40 LAUE-Aufnahmen von Bleiglanzkriställchen konnte bei einem Individuum die (100)-Orientierung ergänzt werden.

Die Berechnung des fehlorientierten Bleiglanzdiagramms mit mehreren Kristallen, die in einer Dreieckvertiefung (Dreieckstruktur) der (210)-Fläche gewachsen waren, wurde durch Verteilung der Reflexe nach der entsprechenden Symmetrie durchgeführt. Nach Sortierung der Daten und graphischer Darstellung in einer stereographischen Projektion (WULFF'sches Netz) wurde folgende Parallelität festgestellt (Abb. 56, 57, 58 und 59) :

$$[011]_P \;//\; [\bar{1}01]_B \qquad [01\bar{1}]_P \;//\; [\bar{1}2\bar{1}]_B$$

2. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Durch Vergleich der bisherigen Daten ergeben sich folgende Bemerkungen :

- Es wurden 2 Wachstumslagen von Bleiglanzkristallen auf Pyrit festgestellt, die in Abb. 29 deutlich erkennbar sind (siehe dazu auch Abb. 32).
  - 1 in Abb. 29 - (100) des Bleiglanzes macht einen stumpfen Winkel von ca. 15° mit [001] des Pyrits auf der (100)-Fläche.
  - 2 in Abb. 29 - zeigt (100) des Bleiglanzes senkrecht $[0\bar{1}1]$ des Pyrits. Die Beziehung zwischen beiden Orientierungen besteht aus einer Drehung von 30°.

Die zwei Orientierungen 1 und 2 sind symmetrisch zueinander in Beziehung auf die Symmetrieebene nach [001] des Pyrits.

Abb. 56 - Zeichnung nach einem LAUE-Diagramm eines Pyrits fast ⊥ (210). Abstand-Röhre: Film 30 mm (Siehe Original in der Anlage)

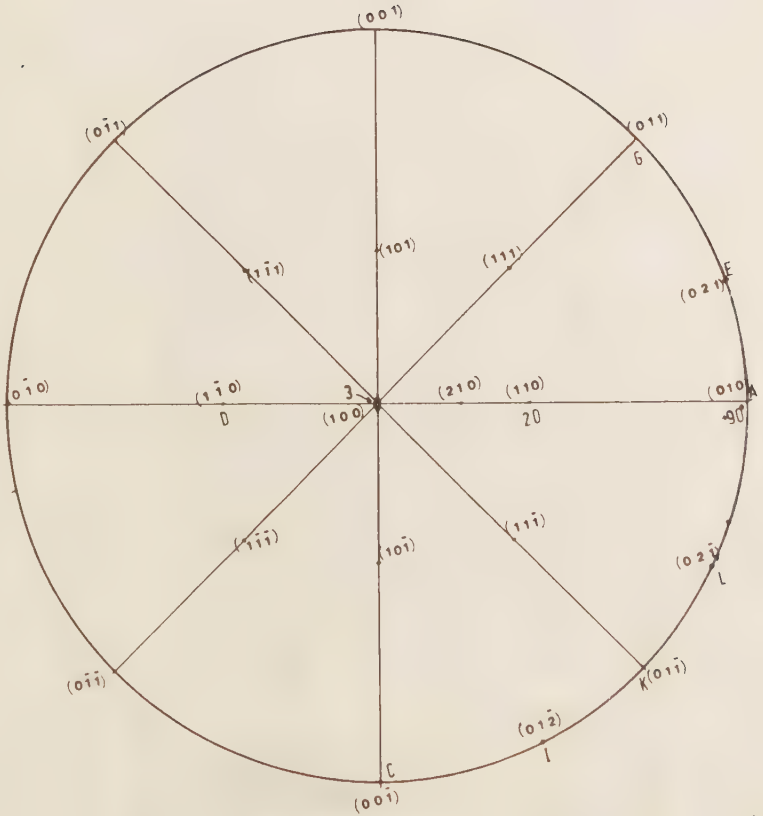


Abb. 57 - Orientierte stereographische Projektion der Abb. 56 [u v w]

Abb. 58 - Zeichnung nach einem LAUE-Diagramm eines Bleiglanzes auf (210)-Pyrit. Abstand-Röhre: Film 30 mm (Siehe Original in der Anlage)

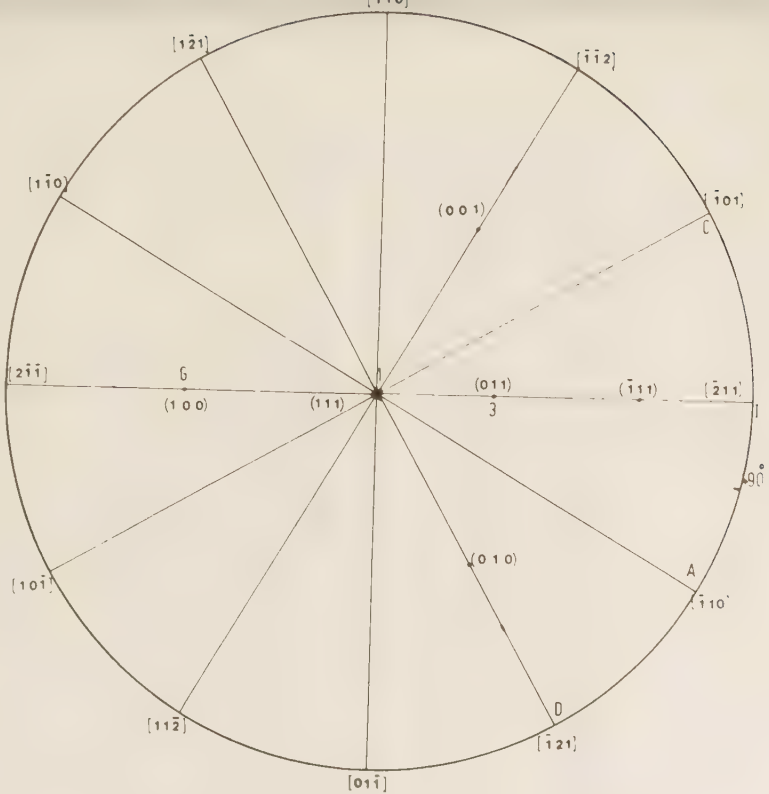


Abb. 59 - Orientierte stereographische Projektion der Abb. 5 8
Die Richtungen [u v w] beziehen sich auf die richtigen Kristallrichtungen.

In Abb. 49 ist außerdem erkennbar, daß die Orientierungen 1 und die Parallelität [0$\bar{1}$1] - Bleiglanz // [0$\bar{3}$1] - Pyrit eine Abweichung von ca. 3° (theoretisch 3° 26') zeigen. Die Lage (100) [011] Pyrit // (111) [$\bar{1}$10] Bleiglanz ermöglicht ein bevorzugtes Wachstum nach [0$\bar{3}$1] - ca. 3° des Pyrits (Abb. 30 und 31).

- Einige Kristalle sind verlängert nach [$\bar{1}$01] und [$\bar{2}$11] (Abb. 37).
- Die Tendenz zu Schwankungen um die Parallelität mit [0$\bar{3}$1]-Pyrit und [0$\bar{1}\bar{1}$]-Bleiglanz ist durch Verdoppelungen und Verdreifachungen der Bleiglanzreflexe erkennbar (Mosaikkristalle).
- Bei einigen Bleiglanzkristallen konnte sogar schon mikroskopisch eine Drehung von Orientierung 1 nach 2 festgestellt werden (Abb. 29 und 49).

Die gesetzmäßige Aufwachsung von Bleiglanz auf Pyrit nach [011] Pyrit // [$\bar{1}$10] Bleiglanz und [0$\bar{1}$1] Pyrit // [$\bar{1}$10] Bleiglanz wurde auf der selben Pyritfläche mit 46 gezählten Bleiglanzkristallen bei 39 Individuen festgestellt (Abweichungen bis maximal $\pm$ 3°)(Abb. 55). Die durchschnittliche Häufigkeit der Orientierung [011] Pyrit // [$\bar{1}$10] Bleiglanz liegt bei ca. 60 %, kann aber stellenweise bis 100 % erreichen (Abb. 30 und 31).

3. ERSTELLUNG DES EPITAKTISCHEN GESETZES

Auf Grund der beschriebenen röntgenographischen Ergebnisse wurden zwei neue Verwachsungsgesetze zwischen Bleiglanz und Pyrit erkannt :

- (100) [011] Pyrit // (111) [$\bar{1}$10] Bleiglanz
- (100) [0$\bar{1}$1] Pyrit // (111) [$\bar{1}$10] Bleiglanz

Die gesetzmäßige Aufwachsung auf (210) kann derselben Orientierung wie auf der (100)-Fläche folgen.

Das Vorhandensein vieler (100)-Wachstumsstufen auf (210) ist sehr wahrscheinlich der entscheidende Parameter für die Entwicklung von orientierten Bleiglanzen auf der Pyritoederfläche.

4. VERGLEICH MIT BISHERIGEN DATEN

Die bisherigen Daten über Epitaxie von Bleiglanz auf der (100)-Fläche des Pyrits sind folgende :

WIRT	GAST	EBENEN		RICHTUNGEN	
		WIRT	GAST	WIRT	GAST
FeS_2 (Pyrit)	PbS (Bleiglanz)	(100)	(111)	[001]	[1$\bar{1}$0]
FeS_2 (Pyrit)	PbS (Bleiglanz)	(100)	(100)	[010]	[1$\bar{1}$0]

Nach GEBHARDT & NEUHAUS (1972)

Beide epitaktischen Verwachsungen sind strukturell noch nicht erklärt worden und bedeuten eine Abweichung von 22.4 % zwischen den beiden Netzparametern.

Die mikroskopische und ultramikroskopische Untersuchung der Topographie der Pyritkristalle hat eine enge Beziehung zwischen Orientierung der Aufwachsung und topographischer Struktur ergeben.

Tabelle Nr. 6 stellt die Hauptrichtungen der wichtigsten topographischen Elemente zusammen.

Auf der (100)-Fläche (Tab. 6)

- Hauptstreifung nach [001]
- Nebenstreifung mit Tendenz nach [012]
- Nebenstreifung mit Tendenz nach [0$\bar{1}$2]

Vergleicht man die Daten der bekannten epitaktischen Verwachsungen und der hier untersuchten topographischen Elemente des Pyrits, so stellt man fest, daß sich für die bekannten Orientierungen ebenfalls ein Zusammenhang zur Topographie ergibt. Bei den bekannten Orientierungen ist eine Parallelität zwischen einer Oktaederkante des Bleiglanzes und einer Streifung der Wachstumsstufen des Pyrits festzustellen.

Zwischen einer zweiten Oktaederkante und der Nebenstreifung nach $[0\bar{1}2]$ ist ebenfalls eine Fastparallelität (Abweichung von 3° 26') vorhanden.

Diese Tatsache sowie die Abweichung von -22.4 % zwischen beiden Strukturen führte zur Suche nach neuen Verwachsungsgesetzen.

VI. - KRISTALLCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN

1. GRUNDLAGEN

In diesem Abschnitt wurden die Zellparameter beider Komponenten bestimmt. Eine Zusammenfassung kristallchemischer Daten über das System sollte als Grundlage zur strukturellen Erklärung der Aufwachsung erstellt werden.

1.1 DIE PYRITSTRUKTUR

Sie wurde von BRAGG (1914, zitiert in BERRY and THOMPSON, 1962) bestimmt. Die Raumgruppe ist T_h^6 Pa 3. NEUHAUS (1942) stellte durch vergleichende Untersuchungen zwischen reinen und arsenhaltigen Pyriten eine Vergrößerung der Elementarzelle mit dem Arsengehalt fest. Reiner Pyrit hat eine Würfelkante von 5.411 Å und arsenhaltiger von 5.442 Å

SWANSON u. a. (1955, zitiert in BERRY and THOMPSON, 1962) haben einen Wert von 5.417 Å für reinen Eisenschwefelkies bei 26° C bestimmt.

PREWITT & RAJAMANI (1974) beschreiben die Pyritstruktur wie folgt :
"The structure of pyrite is based on a face-centered cubic array of ions with the NaCl-type structure.
The cations are located on Na-positions.
The anions are present as S_2 units, and the center of each S-S-bond is located on a Cl-position. Each sulfur atom is bonded to three metal atoms and one sulfur atom (in the S_2 unit) in the form of a distorted tetrahedron. Each cation is coordinated to six sulfur atoms and the sulfur octahedron is compressed along the trigonal axis and shares corners with the neighboring octahedra."

Die Achsen der S_2-Hanteln verlaufen parallel zu den Raumdiagonalen (z. B. RAMDOHR & STRUNZ, 1978).

Mit Hilfe eines Computerprogramms von MOTHERWELL (unveröffentlicht) wurden die Projektionen der Pyritstruktur durchgeführt und die Abstände und Winkel zwischen den Fe-S und S-S Bindungen berechnet (Abb. 60).

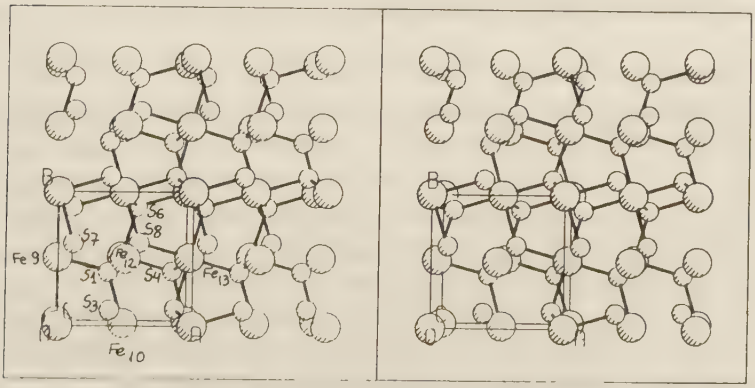


Abb. 60 - Modell der Pyritstruktur

Dabei wurden folgende Fe und S Positionen benutzt :

FE1	0.0000	0.0000	0.0000
FE2	1.0000	1.0000	1.0000
FE3	0.0000	1.0000	0.0000
FE4	1.0000	0.0000	0.0000
FE5	0.0000	0.0000	1.0000
FE6	0.0000	1.0000	1.0000
FE7	1.0000	0.0000	1.0000
FE8	1.0000	1.0000	0.0000
FE9	0.0000	0.5000	0.5000
FE10	0.5000	0.0000	0.5000
FE11	0.5000	0.5000	0.0000
FE12	0.5000	0.5000	1.0000
FE13	1.0000	0.5000	0.5000
FE14	0.5000	1.0000	0.5000
S1	0.3860	0.3860	0.3860
S2	0.1140	0.8860	0.3860
S3	0.3860	0.1140	0.8860
S4	0.8860	0.3860	0.1140
S5	0.8860	0.1140	0.6140
S6	0.6140	0.8860	0.1140
S7	0.1140	0.6140	0.8860
S8	0.6140	0.6140	0.6140

In Abb. 60 kann festgestellt werden, daß jedes S^{-2} Anion tetraedrisch koordiniert ist, z. B. $Fe_9S_1S_8Fe_{10}$

Abstand S_1S_8 beträgt 2,14 Å

Abstand S_1Fe_9 beträgt 2,26 Å

Abstand S_1Fe_{10} beträgt 2,26 Å

S_1 ist die Spitze des Tetraeders.

Die Atome Fe_9 S_1 Fe_{10} bilden einen Winkel von 115,38° .

Die Atome Fe_{10} S_1 S_8 bilden einen Winkel von 102,60° .

Jedes Fe^{+2} Kation ist oktaedrisch zu 6 Schwefeln koordiniert. Drei Schwefelpositionen befinden sich innerhalb der Zelle und drei gehören zur Nachbarzelle. So wird z. B. Fe_{12} von folgenden S^{-2} koordiniert :

S_7, S_3, S_8 und S_1, S_6, S_4 in ihren entsprechenden Positionen nach einer Translation von a_o in Richtung Z-

Die Abstände S 3 Fe 12
S 7 Fe 12
S 8 Fe 12

betragen entsprechend 2,26 Å

Die Atome S 3 Fe 12 S 7 bilden einen Winkel von 85,74°
Die Atome S 3 Fe 12 S 8 bilden einen Winkel von 94,26°
Die Atome S 7 Fe 12 S 8 bilden einen Winkel von 85,74°

S 8 ist die gemeinsame Spitze der Koordinationsoktaeder von Fe 12 und Fe 13.

Es wurde als Zellparameter der Wert von 5,417 Å benutzt. Heutzutage ist der überwiegend kovalente Bindungscharakter des Pyrits allgemein akzeptiert (PAULING, 1973; PREWITT & RAJAMANI, 1974; EVANS, 1976 unter anderen).

1.2 DIE BLEIGLANZSTRUKTUR

Die Bleiglanzstruktur ist ein typisches NaCl-Gitter, Raumgruppe O_h^5 - Fm3m.

THOMPSON (1931 in BERRY and THOMPSON, 1962, zitiert) bestimmte den Zellparameter und fand Schwankungen zwischen 5,91 und 5,96 Å.

WASSERSTEIN (1951) hat den Zellparameter von Bleiglanz bei einer Temperatur von 25° C zu 5,9359664 $\pm$ 4,008 10^{-4} Å bestimmt.

Durch die Anwesenheit von Spurenelementen kann die Zelle kleiner oder größer werden. Sn^{+2}, Sb^{+3}, Cd^{+2} und Bi^{+3} sind nach Untersuchungen von WASSERSTEIN (op. cit) für die Verkleinerung der Zelle verantwortlich.

SPANGENBERG & NEUHAUS (1930) haben bei der Beobachtung von epitaktischem Aufwachsen auf Bleiglanz folgendes geschlossen :

"Hinsichtlich der in Abschnitt II b 2 (S. 475) besprochenen Möglichkeiten der Übergänge zwischen extremen Bindungsarten in Kristallgittern erscheint es von Bedeutung, daß auf und mit Bleiglanz sowohl Ionengitter vom Typus des NaCl sowie auch z. B. $PbCl_2$ (durch Keimbildungswirkung) auf (100) wie auch Atomgitter vom Typus des Kupferkieses (so z. B. auch noch Bornit, Fahlerz, Kupferglanz, Silberglanz) nach einer S-Simultanebene (111) verwachsen. Die Bindungsart im PbS hat also entweder einen Übergangscharakter und kann zwischen den beiden inkommensurablen Bindungsarten vermitteln, oder die Bindungsart hat für das Zustandekommen der gesetzmäßigen Aufwachsung keinerlei Bedeutung".

Nach dem gegenwärtigen Stand der Kenntnis zeigen die Pb-Verbindungen eine Tendenz nach überwiegender kovalenter Bindung, jedoch mit einem deutlichen Anteil an heteropolaren Bindungen mit S auf (LUCOVSKY & MARTIN, 1973; BRION & WALLIS, 1975; HÜBNER, 1977).

Der heteropolare Radius von Pb^{+2} beträgt 1,56 Å (GREEN, 1959).

Durch die empirische Formel von PAULING (1973) zur Abschätzung des prozentualen Ionencharakters P einer Bindung :

$$P = 16 \ (x_A - x_B) + 3{,}5 \ (x_A - x_B)^2$$

wobei: x_A = Elektronennegativität von Element A

x_B = Elektronennegativität von Element B

kommt man zum Wert von 12,9 % Ionencharakter bei PbS. Die Ionenradien von Pb^{+2} für Koordinationszahl 6 beträgt

1,21 Å (EVANS, 1976) und die von S^{-2} für dieselbe Koordinationszahl ist 1,84 Å (EVANS, 1976).

Das Radienverhältnis in der ionogenen Verbindung beträgt 0,6576.

Die NaCl-Struktur mit ihrer sechsfachen Koordination tritt nur bei Substanzen mit $P > 0.785$ auf. Eine Erklärung dieses Verhaltens folgt aus der Position der Bindungsladung. Bei Verbindungen mit $P > 0.785$ würde die für sie hypothetische vierfache Koordination das "Eintauchen der Bindungsladung in den Anionenrumpf" bedeuten. Das wird jedoch durch die Repulsion zwischen Valenz- und Rumpfelektronen gleichen Bahndrehimpulses und die Kristallisation in der NaCl - Struktur vermieden (HÜBNER, 1977).

2. ERGEBNISSE

2.1 ZELLPARAMETER DES PYRITS

Nach einer Voruntersuchung mit einer kleinen Philips PW 1026 DEBYE-SCHERRER Kamera wurde eine Probe von dem äusseren zonargebauten Rand eines Pyritoeders für die Bestimmung des Zellparameters aufbereitet .

Der Film wurde nach der STRAUMANIS-Methode in einer Philips PW 1024 Kamera geladen . Die Probe wurde mit Mn-gefilterter Fe-Strahlung fünf Stunden lang bestrahlt.

Der Radius der Kamera beträgt 355 mm und der Durchmesser von Kollimator 0.5 mm .

Bei der Berechnung der Diagramme wurden nur die Linien mit $\theta > 60^{\circ}$ herangezogen , um grössere Fehler zu vermeiden . Der Fehler wurde nach der Formeln :

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta} + \frac{\cos^2\theta}{\theta}\right)$$

berechnet, wobei:

d = Zellparameter

θ = Bragg'scher Winkel.

Durch eine lineare Regression konnte der Wert von d_o bei $\theta = 90^{\circ}$ berechnet werden. Die daraus entstandene Gleichung lautet:

$$y = 5{,}4174 - 0{,}0239\ x$$

Der Fehler wurde nach der Standardabweichung der erarbeiteten Werte kalkuliert:

$$\delta = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} (x_i - \bar{x})^2},$$

Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle (Tab. 8) aufgelistet:

TAB. 8 Ergebnisse der DEBYE-SCHERRER - Aufnahme des Pyrits

LINIE	ϑ(Fe)	d(gem)	hkl	d(berechnet)
1	18,1	3,116	111	3,128
2	21,02	2,700	002	2,709
3	23,64	2,416	021	2,423
4	26,04	2,207	112	2,212
5	30,41	1,913	022	1,915
6	36,42	1,632	122	1,633
7	38,30	1,563	222	1,564
8	40,17	1,502	023	1,502
9	42,02	1,447	123	1,448
10	51,18	1,243	133	1,243
11	53,05	1,212	024	1,211
12	54,95	1,183	124	1,182
13	56,93	1,156	233	1,155
14	61,06	1,107	224	1,106
15 $Fe_{\alpha 1}$	68,16	1,043	115,333	1,043
16 $Fe_{\alpha 2}$	68,51	1,042	115,333	1,043
17 $Fe_{\alpha 1}$	74,14	1,006	234,025	1,006
18 $Fe_{\alpha 2}$	74,62	1,006	234,025	1,006
19 $Fe_{\alpha 1}$	78,07	0,989	125	0,989
20 $Fe_{\alpha 2}$	78,62	0,989	125	0,989

$d_o = 5,417 \pm 0,001$ Å

2.2. ZELLPARAMETER DES BLEIGLANZES

Die Bleiglanzaufwachsung wurde von der Pyritoberfläche mechanisch entfernt.

Wegen der kleinen Menge, die zur Verfügung stand, wurde die Probe in einer Minischale beim Drehen gewaschen und anschließend unter dem Mikroskop (200x) nochmals sortiert. Auf diese Weise konnte die Probe von Zinkblende, Kupferkies, Pyrit und Silikaten getrennt werden.

Das Bleiglanzkonzentrat von ca. 20 mg wurde für DEBEYE-SCHERRER- Aufnahmen aufbereitet.

Die Ladung der Kamera erfolgte auf dieselbe Weise wie für die Pyritaufnahmen.

Es wurde mit Ni-gefilterter Cu-Strahlung gearbeitet.

Die Bestrahlungszeit betrug acht Stunden bei einer Temperatur von 26°C.

Die mathematischen Korrekturen sind dieselben wie die der Berechnung der Zellparameter des Pyrits.

Die Gleichung der Regressionsgeraden lautet:

$$y = 5{,}9316 - 0{,}0284\ x.$$

Die Standardabweichung für die letzten fünf Linien beträgt: $\pm$ 0,003 Å.

Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle (Tab.9) aufgelistet.

3. DISKUSSION DER KRISTALLCHEMISCHEN DATEN

Der Wert von 5,417 $\pm$ 0,001Å für den Zellparameter von Pyrit aus Rio Marina stimmt mit der Bestimmung von BERRY AND THOMPSON (1962) von 5,419Å weitgehend überein.

TAB. 9 Ergebnisse der DEBYE-SCHERRER - Aufnahme des Bleiglanzes

LINIE	ϑ (Cu)	d (gem.)	hkl	d (berechnet)
1	13,08	3,404	111	3,427
2	15,20	2,940	002	2,968
3	21,69	2,087	022	2,099
4	25,63	1,782	113	1,790
5	26,88	1,705	222	1,714
6	31,42	1,479	004	1,484
7	34,61	1,357	133	1,362
8	35,63	1,323	024	1,327
9	39,64	1,208	224	1,212
10	42,55	1,140	115,333	1,142
11	47,45	1,046	044	1,049
12	50,44	1,000	135	1,003
13	51,33	0,987	006,244	0,989
14	55,46	0,936	026	0,938
15	58,57	0,903	335	0,905
16	59,63	0,893	226	0,895
17	64,28	0,856	444	0,856
18	68,18	0,830	117,155	0,831
19	69,59	0,822	046	0,823
20	76,41	0,793	246	0,793

$d_o = 5{,}936 \pm 0{,}003$ Å

Leider geben die Autoren keine Information über die untersuchten Pyritproben.
SWANSON u.a. (1955, zitiert in BERRY AND THOMPSON,1962) geben den Wert von 5,417Å für reines Eisensulfid bei 26°C an.
Obwohl die Pyritoeder zonar gebaut sind, wurden bei den röntgenographischen Untersuchungen keine meßbaren Inhomogenitäten festgestellt. Die letzten Rückstrahlungslinien sind deutliche Dublets von Fe $K_{\alpha 1}$ + Fe $K_{\alpha 2}$.

Bei der Untersuchung von Bleiglanz wurden Aufwachsungsschichten aus verschiedenen Proben, d.h. verschiedenen Pyritflächen, ausgekratzt.
Die bestimmten Parameter entsprechen ziemlich reinen Kristallen, sowohl von Pyrit als auch von Bleiglanz.
BRETT und KULLERUD (1967) stellten bei der Synthese von PbS in Anwesenheit von Pyrit keine Abweichung des Werts des Zellparameters von Pyrit oder PbS fest.
Diese Tatsache weist darauf hin, daß sehr wenig FeS_2 in PbS und umgekehrt sehr wenig PbS in FeS_2 aufgelöst ist. Die aufgelöste Menge führte zu keiner Veränderung des Zellparameters.

VII. SCHLUSSFOLGERUNGEN

1. Über die Kontrollparameter des Phänomens Epitaxie

Die theoretischen und experimentellen Untersuchungen in den letzten 10 bis 15 Jahren haben grundlegende Erkenntnisse zur Klärung der Steuerung des Schichtwachstums, ihrer Struktur und Eigenschaften beigetragen.

Allerdings bleiben viele Fragen noch offen.

Die Laboruntersuchungen finden unter kontrollierten Bedingungen statt, z. B. unter Vakuum, hohem Reinheitsgrad; bei geringeren Veränderungen der Wachstumsparameter, der Zusammensetzung der Ausgangsphasen und der Schichteigenschaften.

Bei dem Versuch, die Ergebnisse der Laboruntersuchungen auf natürliche Systeme zu projizieren, wird die begrenzte Aussagekraft dieser Untersuchungen sofort deutlich.

Immerhin überblicken wir nach heutigem Kenntnisstand die wichtigsten Kontrollparameter der Epitaxie:

1.1 Die Oberflächenbedingungen der Trägersubstanz;

1.2 Die Beweglichkeit der Kristallkeime auf der Oberfläche;

1.3 Die "coalescence" der Anfangskeime;

1.4 Der Grad der Netzebenenübereinstimmung zwischen Trägersubstanz und Aufwachsung.

Zu 1.1 SPANGENBERG & NEUHAUS (1930) haben bei der Diskussion über die Entstehung der Schriftstruktur von Quarz und Feldspat erwähnt, daß sich eine Parallelverwachsung von zwei Kanten durch eine eindimensionale Strukturanalogie erklären läßt.

THOMSON (1948) und THOMSON & COCHRANE (1939); beide zitiert in ENGEL, (1953) vertreten die Meinung, daß die Anwesenheit von Wachstumsstufen und Bruchstellen auf der Oberfläche die Epitaxie bestimmen könne.

WILMAN (1951) meint, daß die Anwesenheit solcher Erscheinungen das Phänomen beeinflussen kann.

UYEDA (zitiert in ENGEL, 1953) stellt einen Zusammenhang zwischen Wachstumsstufen und Störungen der Perfektion einer Epitaxie fest.

PASHLEY (1956) schreibt dazu: "When a rough single crystal is used as a substrate an overgrowth will often occur in several orientations, corresponding to deposition on the various surface facets" und weiter (Seite 223) "Unfortunately, it is extremely difficult to determine experimentally whether any such surface are of importance".

Bei einer Reihe von Versuchen, orientierte Aufwachsungen von Silberbromid auf verschiedenen aufbereiteten Silberoberflächen künstlich zu züchten (PASHLEY, 1952 a), stellte der Verfasser folgende Zusammenhänge fest :

- bei der Orientierung (211)-AgBr-Fläche parallel zu (100)-Ag-Fläche ist es offenkundig, daß die Aufwachsung von Unregelmäßigkeiten der Oberfläche (wahrscheinlich Wachstumsstufen) abhängt. Diese Tatsache ergibt sich aus der Beobachtung, daß die

Orientierung (211) auf flachen Ag-Oberflächen nicht auftritt.

- die (211)-Orientierung ist auf (010) und (001)-Stufenebenen auf einer geätzten (100)-Oberfläche zu beobachten.

Nach PASHLEYS Meinung ist die Abwesenheit von allen gleichwertigen Orientierungen gleichzeitig auf Unregelmäßigkeiten und Asymmetrie der Oberflächenstruktur zurückzuführen.

Heute wird eine Kristalloberfläche als ein dreidimensionales System betrachtet; sie ist im Molekül-Maßstab durch Defekte und Wachstumsstufen charakterisiert. Diese Charakteristika wurden durch die Entwicklung von besseren Untersuchungsmethoden bei der Induzierung der Keimbildung bestätigt :

- CISZEWSKY (1979) hat bei der Untersuchung des In/W - Systems ein bevorzugtes Parallelwachstum von In-Kristallen auf den Wachstumsstufen von W in einem defektreichen Bereich der Oberfläche beobachtet.

- Auf einer NaCl-Oberfläche konnte SHIMAOKA (1979) durch Elektronenbeschuß Defekte erzeugen, um das bevorzugte Wachstum von Metallen und ZnS zu beeinflussen.

- Bei der Züchtung von TiO_x (x = 1.25; 1.0; 0.6;) auf NaCl haben YAMADA et al. (1979) festgestellt, daß der Einfluß der Oberflächentopographie auf die Orientierung der Epitaxie eine Funktion der Temperatur der Oberfläche ist :
  - unter niedrigen Temperaturbedingungen wird die Orientierung durch die Wachstumsstufen bestimmt;
  - unter höheren Temperaturbedingungen findet die Keimbildung auf flachen Bereichen statt. In diesem

Fall spielt die Übereinstimmung der Netzebenen eine entscheidende Rolle.

- Die Systeme CdTe/BaF_2 und CdTe/PbTe wurden von LOPEZ-OTERO & HUBER (1979) untersucht.

In diesen Systemen können Unreinheiten auf der Oberfläche die Morphologie teilweise bestimmen und dadurch die Orientierungen der ersten Keime beeinflussen.

Zu 1.2

Die Beweglichkeit der Anfangskeime einer Aufwachsung ist ein bekanntes Phänomen bei dem Wachstum einer epitaktischen Schicht. METOIS & KERN (1979), ROBINS (1979), PUSKEPPEL & HARSDORFF (1976), ENGELBRECHT et al. (1978) u. a. haben das Phänomen im Labor studiert und NISHIOKA (1979) hat ein mathematisches Modell entwickelt, um die Kontrollparameter dieser Beweglichkeit zu berechnen. Daraus folgt :

- Mit Erhöhung der Aktivierungsenergie wächst die Beweglichkeit der Keime und dadurch können neue Orientierungen stattfinden (PUSKEPPEL & HARSDORFF (1976).

- Die Drehung und Translation einer Kristallinsel auf einer Kristalloberfläche ist von der Gegenwirkung zwischen den zwei Kristallnetzen und der Temperatur abhängig (NISHIOKA, 1979).

- Die Beweglichkeit der Anfangskeime kann eine mißorientierte Schicht in eine epitaktische Schicht überführen (ENGELBRECHT et al., 1978).

Zu 1.3

Unter Einfluß der Temperatur und den Kräften zwischen den Molekülen können die Kristallinseln nach der Keimbildung "verschmelzen". Das Phänomen ist in der englischen Literatur unter "coalescence" bekannt.

PUSKEPPEL & HARSDORFF (1976) haben drei Stufen der epitaktischen Keimbildung und das Wachstum festgestellt :

- spontane Keimbildung orientierter Kristallinseln.
- Reorientierung während der "coalescence",
- und Rekristallisierung größerer Teilchen.

Zu 1.4

Der Behauptung von ROYER (1928), daß die Epitaxie durch die geringe geometrische Abweichung zwischen zwei Kristallnetzen von Trägersubstanz und Aufwachsung bestimmt wird, wurde durch zahlreiche Ausnahmen in den Systemen von Metallen auf Alkalihaliden widersprochen.

Die Feststellung von höheren Abweichungskoeffizienten bei epitaktischen Systemen wie :

- LiF/KBr - 39 %
- ClI/LiF - 90 %

sowie viele Systeme von Metallen auf Halogeniden mit Abweichungen von -50 % bis -28 % Ni / RbI, Ag / NaCl führte zu der Überlegung, daß eine kleine Abweichung zwischen den zwei Netzebenen von Trägersubstanz und Aufwachsung keine notwendige Bedingung für das Zustandekommen von Epitaxien ist. BAUER & POPPA (zitiert in TAKAYANAGI et al., 1978) kamen zu dem Schluß, daß Epitaxie eher ein chemisch induziertes Phänomen ist und jedes System seinen spezifischen Epitaxieprozeß aufweist. Dennoch wurde die Rolle der Netzebenenübereinstimmung im Epitaxieprozeß in den letzten

Jahren vor allem durch HONJO, 1976; HURLEY, 1976; TAKAYANAGI et al., 1978; GOTTSCHALCH et al., 1978; YANAGUHARA, 1979; ALEKSANDROV, 1979; METOIS et al., 1979 u. a.) betont.

Der stärkste Beweis für die bestimmende Rolle der Netzebenenübereinstimmung ist die Anwesenheit von "pseudomorphic monolayers" bei vielen Systemen wie z. B. von folgenden Autoren beobachtet : FITZGERALD & MAY, (1976); VENABLES, (1978); TAKAYANAGI et al., (1978); YAGI et al., (1978); ALEKSANDROV, (1979);

Heute zeichnet sich ab, daß die Wichtigkeit der Übereinstimmung der zwei Kristallnetze von System zu System unterschiedlich ist.

Die Schlußfolgerungen aus dem Studium einiger Systeme können nicht ohne Einschränkungen auf ein anderes System übertragen werden (TAKAYANAGI et al. 1978).

Die Arbeiten von ALEKSANDROV (1979), YANAGIHARA (1979), GOTTSCHALCH et al. (1978), YAMADA et al. (1979), ROBINS (1979) u. a. haben ebenfalls zahlreiche Hinweise darauf gegeben.

HOHNKE et al. (1976) haben bei der Untersuchung von Systemen mit homöopolarer Bindung (PbX auf MF_2, wobei M = Ca, Sr, Ba) festgestellt, daß "The epitaxial orientation of films is determined by the requirements of lattice registry at the interface".

2. DISKUSSION DER EIGENEN ERGEBNISSE IM RAHMEN VON 1.

2.1 TOPOGRAPHISCHE BEDINGUNGEN IM UNTERSUCHTEN MINERALSYSTEM PYRIT - BLEIGLANZ UND IHR EINFLUSS AUF DIE ORIENTIERUNG DER EPITAXIE

Die Beschreibung der topographischen Bedingungen von natürlichen Pyritkristallen sowie der festgestellte Zusammenhang zwischen Parallelverwachsung und gemeinsamen Kanten beider Mineralien war der Ausgangspunkt zur Suche nach neuen Epitaxie-Gesetzen, die eine bessere Übereinstimmung beider Netze zeigen können.

Bei der ganzen Entwicklung dieser Arbeit wurde der Einfluß der topographischen Bedingungen des Wirtkristalls auf die Orientierung der Epitaxie durch folgende Erscheinungen bestätigt :

- statistische Parallelverwachsung nach Wachstumsstufen (Abb. 34)
- statistische Parallelverwachsung nach Vertiefungen der Oberfläche (z. B. Dreieckstrukturen der Pyritoederfläche)
- einzelne Parallelverwachsungen auf Wachstumsstufen und bevorzugtes Wachstum auf rauhen Oberflächen (Abb. 25)
- Fehlorientierungen auf Wachstumsstufen und Bruchstellen (Abb. 13).

Alle bis jetzt bekannten Epitaxie-Gesetze von Bleiglanz auf Pyrit sind Parallelverwachsungen zweier topographischer Elemente, wobei auf der (100)-Fläche des Pyrits Abweichungen von -22,4 % zwischen beiden Netzen festgestellt wurden.

Diese Beobachtungen deuten auf die Wichtigkeit der Oberflächenbedingungen des Pyrits als bestimmender Parameter der Orientierung der Bleiglanz-Aufwachsung hin.

Auf den (100)-Ebenen des Pyrits jedoch sitzt Bleiglanz bevorzugt nicht parallel zur Topographie des Trägers.

2.2 ÜBER DIE EIN- UND ZWEIDIMENSIONALE STRUKTURANALOGIE ZWISCHEN PYRIT UND BLEIGLANZ

2.2.1 MATHEMATISCHE GRUNDLAGE

Die große Mehrheit von epitaktischen Aufwachsungen sowohl bei natürlichen wie bei gezüchteten Kristallsystemen zeigt eindimensionale Strukturanalogie innerhalb einer Toleranz von 15 % Abweichung, worauf ROYER (1928) hingewiesen hatte. Ein mathematisches Modell wurde von FRANK & VAN DER MERWE (1949) entwickelt, um das Konzept der eindimensionalen Strukturanalogie ("basal plane pseudomorphism" von FINCH & QUARRELL, 1933, 34) zu untermauern.

Obwohl dieses Modell inzwischen weiter verfeinert wurde (ALEKSANDROV, 1975 u. a.), kann die Bedingung des Grenzbereiches von der 15 % - Abweichung durch seine erste Version besser verstanden und ergänzt werden.

Die Beschreibung des Modells durch die Verfasser lautet wie folgt :

> "It consists of a number of identical balls connected by identical springs and arranged in a straight line to which their motion is constrained - (FRANK & VAN DER MERWE op. cit - Seite 205)".

Durch Vereinfachung der Anfangsgleichungen kommen sie zu einer graphischen Darstellung der Beziehung zwischen Gitterabweichung, Versetzungsdichte und Gleichgewicht (Abb. 61).

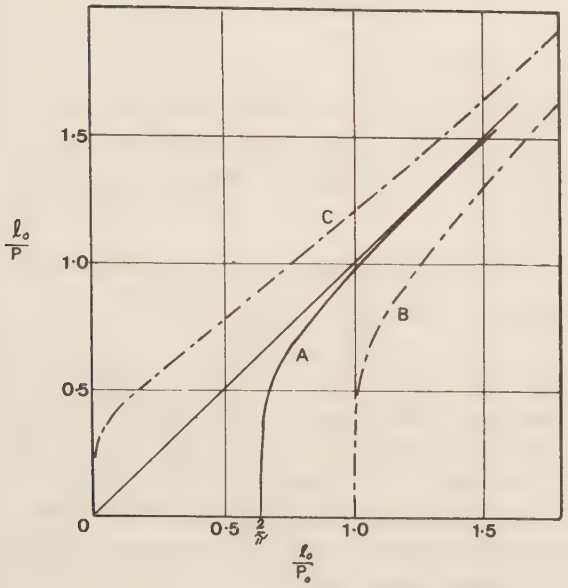


Abb. 61
Darstellung der Beziehung zwischen der relativen Versetzungsdichte und der relativen Abweichung. Nach FRANK & VAN DER MERWE, 1949.

Erläuterung :

$\frac{l_o}{P} = l_o \left(\frac{\bar{b}}{a} - 1\right)$ = *relative Versetzungsdichte*

$\frac{l_o}{P_o} = l_o \left(\frac{b}{a} - 1\right)$ = *relative Abweichung*

l_o = *effektive Länge der Versetzung*

P = *Zahl der Atome pro Versetzung*

P_o = *Abweichung zwischen den zwei Systemen*

$\bar{b}$ = *Durchschnittswert des Gitterparameters im versetzten System*

b = *Netzparameter der Aufwachsungsschicht*

a = *Netzparameter der Trägersubstanz*

Auf dem Diagramm wird die Veränderung von $\frac{l_o}{P}$ in Funktion von $\frac{l_o}{P_o}$ dargestellt .

$\frac{l_o}{P_o} = l_o \left(\frac{\bar{b}}{a} - 1\right)$ = relative Versetzungsdichte.

$\frac{l_o}{P_o} = l_o \left(\frac{b}{a} - 1\right)$ = relative Abweichung.

Die Kurve A stellt den niedrigsten Energiezustand dar. In diesem Bereich ist $l_o/P = 0$ wenn $0 \leq l_o/P \leq 2\pi$.

Die angelagerte Einatomkette wird dieselben Netzparameter wie die zugrundeliegende Kristallstruktur besitzen. Es werden keine Versetzungen stattfinden.
Die Kurve B stellt die spontane Versetzung dar. Hier finden spontane Versetzungen statt. Bei niedrigen Temperaturen sitzt die angelagerte Einatomkette auf der zugrundliegenden Kristallstruktur durch Versetzungen ohne Abweichung.

Die Kurve C stellt das spontane "Abdampfen" (FRANK & VAN DER MERWE, op. cit) dar.

Hier wird die Einatomkette bei niedrigen Temperaturen nicht angelagert.

$l_o = (\mu a^2/2 W)$ wobei μ = konstante Kraft der Feder
a = Wellenlänge des Potentiales der Trägeroberfläche
W = Wellenhöhe

l_o ist umgekehrt proportional zur Bindungskraft zwischen den Atomen.

$\frac{l}{P}$ = Abweichungsgrad. Für ein eindimensionales Modell ist $\frac{l}{P} = \frac{b-a}{a}$ wobei

b = Gleichgewichtsabstand zwischen den Atomen in der Kette
a = Wellenlänge des Trägerpotentials

FRANK & VAN DER MERWE (op. cit) haben a und b im vereinfachten Modell als die Abstände zwischen den nächsten Nachbaratomen in der Kette (b) und in der Trägeroberfläche (a) definiert.

$\frac{1}{P}$ = Versetzungsdichte = $\frac{\bar{b}}{a}$ - 1, wobei

$\bar{b}$ = Durchschnittswert des Gitterparameters im versetzten System.

l_o wurde für den Fall einer Randkette eines zweidimensionalen kubischen Netzes berechnet. Der Wert von l_o in dem Fall beträgt ca. 7. Dieser Wert hängt von der Bindungsenergie zwischen den Atomen ab. Je schwächer diese Bindung und je inkompressibler die Atome, desto größer wird l_o und umgekehrt, je stärker die Bindung und kompressibler die Atome, desto kleiner wird l_o .

Für dieses einfache Modell wurde als kritischer Abweichungsgrad der Wert von 9 % bei $\frac{l_o}{P_o} = \frac{2}{\mu}$ bestimmt.

Bis zu 9 % Abweichung wird die angelagerte Einatomkette dieselben Parameter besitzen wie die Oberfläche.

Bei einem Abweichungsgrad zwischen $9\% \geq \frac{1}{P_o} > 14$ % d. h. bis zu $\frac{l_o}{P_o} = 1.0$ werden Versetzungen stattfinden.

Außerhalb dieses Bereiches werden die angelagerten Atome wieder verlorengehen.

Obwohl diese Berechnung für ein einfaches Modell von sehr dünnen Schichten (Zweiatomdichte) entwickelt wurde, stehen die Ergebnisse trotz aller Einschränkungen infolge der Vereinfachung in Einklang mit der allgemeinen Beobachtung der Epitaxien. Die Größenordnung des $\frac{1}{P_o}$ - Parameters (relative Abweichung) stimmt mit der Mehrheit der epitaktischen Gesetze überein.

FRANK & VAN DER MERWE (op. cit) lieferten die mathematische Grundlage für die Theorie des "basal plane pseudomorphism" von FINCH & QUARELL (1934) für einfache reine Systeme bei niedrigen Temperaturen.

Vergleiche mit Systemen mit Sulfiden als Trägeroberfläche führten zu der Erkenntnis, daß bei nur ca. 7 % der Fälle die Grenze von 15 % Abweichung überschritten wird. Bei den Systemen mit Chloriden als Trägeroberfläche ist die Zahl der Überschreitungen etwa doppelt so groß wie bei den Sulfiden (ca. 13,5 %).

FRANK & VAN DER MERWE (1949) u.a. sind der Meinung, daß die höheren Abweichungen eine Funktion der Bindungskräfte und der Kompressibilität der Atome ist.

PASHLEY (1964) hat die Wichtigkeit der Länge der Bindungsvektoren (Gitterabstände) untersucht und festgestellt, daß die Häufigkeit einer Epitaxie diesem Kontrollparameter direkt proportional ist.

2.2.2 ABWEICHUNGEN IM SYSTEM PYRIT-BLEIGLANZ

SPANGENBERG & NEUHAUS (1930) haben bei der Diskussion über die Epitaxie von Bleiglanz auf Pyrit mit Orientierung $(100)_P$ [001] // $(111)_B$ [$\bar{1}$01] folgende Bemerkung gemacht :

"Vielleicht liegt eine polymere zweidimensionale Analogie nach einem anderen Ebenenpaar vor als dem nach welchem die Verwachsung erfolgt zu sein scheint". Ihre Bemerkung stützt sich auf die klassische Arbeit von MÜGGE (1901), in der die lineare Abweichung zwischen beiden Netzen - 22,4 % beträgt.

Durch die in der vorliegenden Arbeit aufgestellten Orientierungsgesetze lassen sich deutliche eindimensionale Strukturanalogien erkennen (siehe Abb. 62 und 63).

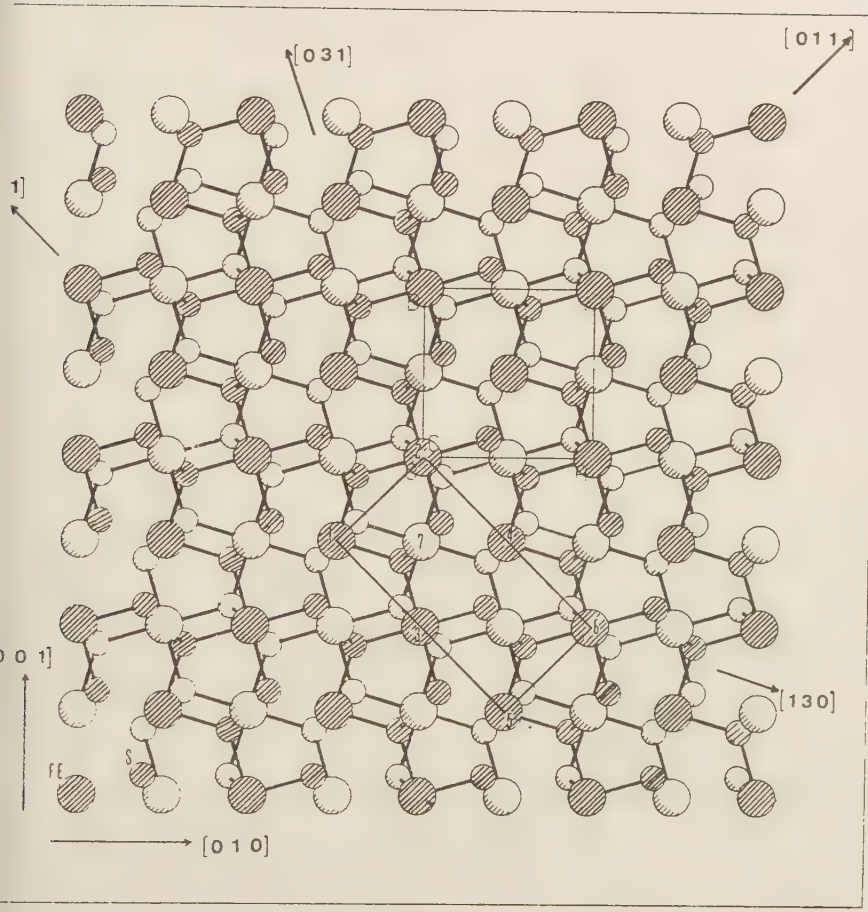


Abb. 62 - Darstellung der Pyritstruktur [100]
Die Eisenatomlagen (schraffiert) auf der (100)-Ebene bei z = 1. Schwefelatomlagen sind 0,47 Å höher oder tiefer bei z = 1,114 und 0,886

- Bei Orientierung I = $(100)_P\ [011]_P$ // $(111)_B\ [\bar{1}10]_B$ betragen die Gitterabstände

bei Pyrit $a_{o1} = 3{,}83$ Å // $[110]_P$

bei Bleiglanz $b_{o1} = 4{,}19$ Å $[\bar{1}10]_B$

Abweichung = - 9,4 %

Eine zweite Übereinstimmung zwischen beiden Kristallnetzen ist in den Richtungen $[0\bar{1}1]_P$ // $[112]_B$ festzustellen.

Die Gitterabstände betragen

bei Pyrit $a_{o2} = 7{,}66$ Å // $[0\bar{1}1]$

bei Bleiglanz $b_{o2} = 7{,}2$ Å // $[\bar{1}\bar{1}2]_B$

Abweichung = + 6 %

Bei der Parallelität $[031]_P$ // $[\bar{1}01]_B$ betragen die Gitterabstände

bei Pyrit $a_{o3} = 8{,}56$ Å // $[031]_P$

bei Bleiglanz $b_{o3} = 8{,}38$ Å // $[\bar{1}01]_B$

Abweichung = + 2 %

Wegen der Geometrie des Gitters ist bei Orientierung II $[0\bar{1}1]_P$ // $[\bar{1}10]$ die gleiche Analogie zwischen den Metall-Kationen beider Strukturen festzustellen. Daraus folgt, daß die S_2^{-2} - Hantel der Pyritoberfläche eine entscheidende Rolle auf die Anordnung der Pb^{+2} - Kationen spielen können, vorausgesetzt, daß keine fremde Zwischenschicht vorhanden ist.

Die Symmetrie der Pyritoberfläche wird durch eine Gleitspiegelkomponente nach [001] charakterisiert. Zwischen Orientierung I und II sind die äquivalenten S_2^{-2} - Nachbarn der Metallkationen 90° zueinander gedreht.

Die Projektion der (111)-Ebene des Bleiglanzes auf die (100)-Ebene des Pyrits ermöglicht eine Darstellung der zweidimensionalen Übereinstimmung der zwei Netze - Lage $[011]_P$ // $[10\bar{1}]_B$ (Abb. 61 und 63)

Ähnliche Anfangszellen sind auf der Zeichnung markiert. Auf $(100)_{Fe}$ - Pyrit betragen die Zellparameter :

$$a_o' = 3{,}83\ \text{Å}$$

$$b_o' = 7{,}66\ \text{Å}$$

Es handelt sich um zwei primitive kubische Zellen (zweidimensional) mit

$$a_o' = 3{,}83\ \text{Å}$$

Auf $(111)_{Pb}$ - Bleiglanz betragen die Zellparameter :

$$a_o'' = 4{,}19\ \text{Å}$$

$$b_o'' = 7{,}26\ \text{Å}$$

Es handelt sich um eine rechteckige C-Zelle.
Bei dem Wachsen der zwei Zellen sitzt das Pb-Atom Nr. 3 auf Atomlage 7 der Anfangszelle des Pyrits. Die beste Übereinstimmung ist zwischen Richtung $[031]_P$ und $[01\bar{1}]_B$ (Abweichung von + 2 %).

Die Reihen von Fe-Atomen parallel zur Richtung [011] haben einen Abstand von 3,83 Å. Die Reihen von Pb-Atomen parallel zur Richtung [10$\bar{1}$] haben einen Abstand von 3,63 Å. Die Abweichung zwischen beiden Abständen beträgt 5,2 %.

3. ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE UND SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die Ergebnisse dieser Arbeit führen zu folgenden Schlußfolgerungen :

- Das Wachstum der untersuchten Pyrit- und Bleiglanzkristalle geschah im Bereich der idealen Bedingungen für die Epitaxie im System.

- Die neu erstellten Epitaxie-Gesetze lauten :

  - (100) [011] Pyrit // (111) [$\bar{1}$10] Bleiglanz
  - (100) [0$\bar{1}$1] Pyrit // (111) [$\bar{1}$10] Bleiglanz

- Störfaktoren sind im geologischen Raum alle physikochemischen Parameter, die die Trägeroberflächenbedingungen sowie die Aufwachsungsart beeinflussen, vor allem Schwankungen der Temperatur, des Drucks, der Stoffzufuhr und des Fremdstoffs im System.

- Die Rolle der Unregelmäßigkeiten der Pyritoberfläche bei der Konditionierung des Aufwachsens von Bleiglanz parallel zur Topographie ist auf Flächen (210), (111) und (321) bestätigt worden.

- Die Aufwachsung auf (100) folgt nicht dieser Regel.

- Bleiglanz - (111) wächst auf Pyrit (100) trotz aller Störfaktoren nach einem epitaktischen Modell der Übereinstimmung der zwei Netzebenen.

Die Gegenwirkung zwischen den zwei Netzen könnte eine entscheidende Rolle bei der Orientierung der Aufwachsung spielen :

- Die Hauptbindungsvektoren des Bleiglanzes nach $[01\bar{1}]$ und $[\bar{1}01]$ und Aufstoßungsrichtungen der Hauptbindungsvektoren zwischen den Fe - Kationen und S - Anionen auf der Pyritoberfläche sind bei den zwei Orientierungen parallel.

- Die Frage nach den genauen Kontrollparametern der Epitaxie bleibt jedoch offen.

VIII. - LITERATURVERZEICHNIS

ALEKSANDROV, L.N. (1978): Epitaktisches Schichtwachstum. - - Kristall und Technik, 13, 7, 765-771

ALEKSANDROV, L.N. (1979): Epitaxial interfaces between semiconductors. - Surface Science, 86, 144-160

ALEKSANDROV, L.N. KRIVOROTOV, E.A. & SIDOROV, J.G. (1976): Initial stages and kinetics of epitaxial film growth of $A^3 B^5$ compounds. - Kristall und Technik, 11, 6, 591-605

ALEKSANDROV, L.N. & LOVYAGIN, R.N. (1976): Epitaxial germanium-silicon structures obtained in ultrahigh vacuum. - Phys. Stat. Solidi, 37, 341-352

AMORÓS, J.L., BUERGER, M.J. & DE AMORÓS, M.C. (1975): The Laue Method.-Acad. Press. N.Y., S. Francisco, London, 375 s.,

AVETISYAN, Kh.K. & GNATYSHENKO, G.I. (1956): Thermal and metallographic study of the lead sulfide - zinc sulfide - iron sulfide system: Izvest. Akad. Nauk. Kazakh. S.S.R., Ser. Gorn. Dela, Stroimaterialov i Met., 6, 11.25 (auf Russisch); Chem. Abstracts (1960), 54, 16154 - 16155

AZÁROFF, L. & BROPHY J.J. (1963): Electronic processes in materials, Int. Std. Ed., Mc Graw-Hill Comp., 462 p,

BERRY, I.G. & THOMPSON, R.M. (1962): x-ray powder data for ore minerals. The Peacock Atlas - The Geol. Soc. Am, Mem. 85, N.Y.

BLEICHER, M., WURZINGER, H.D., MAIER, H. & PREIER, H. (1977): N-type PbS and PbS_{1-x} Se_x layers prepared by the hot-wall epitaxy. - Journal of Materials Science, 12, 317-322

BODECHTEL, S. (1965): Zur Genese der Eisenerze der Toskana und der Insel Elba. - N. Jb. Miner. Abh.. 103, 2, 147-162

BORSI, S., FERRARA, G. & TONGIORGI, E. (1967): Determinazione con il metodo K/Ar dell' età delle rocce magmatiche della Toskana. - Boll. Soc. Geol. Ital., 86, (3), 257-306

BORSI, S. & FERRARA, G. (1971): Studio con il metodo K/Ar dei rapporti cronologici tra le rocce costituenti il complesso intrusivo dell Isola d'Elba. - Rend. Soc. Ital. Min. Petr., 27, 324

BRALIA, A., SABATINI, G. & TROJA, F. (1979): A revaluation of the Co/Ni ratio in pyrite as geochemical tool in ore genesis problems.- Mineral. Deposita 14, 353-374

BRETT, R. & KULLERUD, G. (1967): The Fe-Pb-S System-Econ. Geol, 62, 354-369

BRION, J.J. & WALLIS, R.F. (1975): Theory of surface magnetoplasmons in lead chalcogenides. - J. Nonmetals and Semiconductors, 2, 141-152

BURKART-BAUMANN, I. & OTTERMANNS (1971): Arsenführende Pyrite mit Bravoit-ähnlichen Strukturen - Mineral. Deposita 6, 148-152

CHESSEX, R. (1964): Déterminations d'age sur des zircons de roches des Alpes et des Apennines par la méthode des radiations damage. - Bull. Suisse Miner. Petrog., 44, 27-42

CISZEWSKI, A. (1979): Growth and desorption of indium epitaxial layers investigated by high field microscopy. - Surface Science, 83, 253. 266

CRAIG, J.R. & KULLERUD, G. (1967): The Cu-Fe-PbS system. - Carnegie Inst. Washington Year Book, 65, 344-352

CULLITY, B.D. (1967): Elements of x-ray diffraction, Addison-Wesley Publ. Company, Inc. Massachusetts, London, Amsterdam, 3rd ED., 514 s.

DANA, E.S.(1966): A text book of mineralogy, Rev. W. Ford, 4th Ed., John Wiley & Sons, Inc., N.Y., London, Sydney, 851 s.

DE BENEDETTI, A. (1951): Osservazioni sui giacimenti di pirite dell'Elba, L'Ind. Min., 2, 245-450

EBERHARDT, P., FERRARA, G. & TONGIORGI, E. (1962): Détermination de l'age des granites allochtones de l'Apennin Septentrional., Bull. Soc. Géol. France, 4, 666-667

ENDO, Y. & SUNAGAWA, I. (1973): Positive and negative striations in pyrite., Am. Min, 58, 930-935

ENGEL, O. (1952): A model for epitaxy in metal-rock salt pairs. J. Chem. Phys. 20, 1174

ENGEL, O. (1953): Epitaxial deposits of metals evaporated on salt substrates. J. Res. Nat. Bur. Stand. 50, No. 5, 249-260

ENGELBRECHT, J.A.A., VERMAAK, J.S. & SNYMAN, H.C. (1978): The influence of substrate temperature on the morphology of iron overgrowths on (111) gold single crystals. - Thin Solid Films, 48, 127-132

EVANS, R.C. (1976): Einführung in die Kristallchemie. Walter de Gruyter, Berlin, N.Y. 329 p.

EVERNDEN, J.F. & CURTIS, G.H. (1965): Potassium - argon dating of Late Cenozoic rocks in east Africa and Italy. - Curr. Anthropol., 6, 343-362

FARRAGHER, A.L. (1979): Surface vacancies in close packed crystal structures. - Adv. Coll. and Interf. Sc., 11, 3-41

FAVOROV, V.A., KRASNIKOV, V.I. & SYCHOGOV, V.S. (1974): Variations in semiconductor properties of pyrite and arsenopyrite and their determinants-, Intern. Geol. Rev., 16, No. 4, 385-394

FINCH, G.I. & QUARELL, A.G. (1933): Structure of magnesium, zinc and aluminium films. Proc. Roy. Soc. A, 141, 398-414

FINCH, G.I. & QUARELL, A.G. (1934): Crystal structure and orientation in zinc-oxide films.Proc. Phys. Soc., 46, 148-162

FITZGERALD, A.G. & MAY, T.G. (1976): Defects in epitaxial ferrite films grown by chemical vapour deposition. - Thin Solid Films, 35, 201-213

FLEISCHER, M. (1955): Minor elements in some sulfide minerals, Econ. Geol., 50th Ann. Vol., 970-1024

FRANK, F.C. & VAN DER MERWE, J.H. (1949): One dimensional dislocations. I. Static theory. II. Misfitting monolayers and oriented overgrowth. Proc. Roy. Soc. A, 198, No.1053, 205-225

FRANK, F.C. & VAN DER MERWE, J.H. (1949): One dimensional dislocations III. Influence of the second harmonic term in the potential representation, on the properties of the model. Proc. Roy. Soc., A, 200, 125-134

FRONDEL, C. (1937): Selective incrustation of minerals. Am. Min. 22, No. 11, 1104-1116

FYFE, W.S. (1974): Geochemistry. - Oxf. Chem. series, Clarendon Press, Oxford, 107 s.

GEBHARDT, M. & NEUHAUS, A. (1972): Epitaxie-Daten anorganischer und organischer Kristalle. Landolt-Boernstein, Neue Serie, Bd. 8 (Berlin, Heidelberg, N.Y.). 186 s.

GILLIERON, F. (1959): Osservazioni sulla geologia dei giacimenti di ferro dell'Elba orientale. - L'Industria Miner., 10, 1-10

GOTTSCHALCH, V., KRAMER, P. & BUTTER, E. (1978): Untersuchung zur heteroepitaktischen Abscheidung von GaP auf GaAs aus der Sn-Lösung. - Kristall und Technik, 13, 5, 543-551

GREEN, J. (1959): Geochemical table of the elements for 1959. - Bull. Geol. Soc. America, 70, 1127-1184

Handbook of chemistry and physics (1974-1975): 55th Ed., CRC Press, Ohio

HARTMAN, P. & PERDOK, W.G. (1955): On the relations between structure and morphology of crystals. I., Acta Cryst., 8, 49-52

HARTMAN, P. & PERDOK, W.G. (1955): On the relations between structure and morphology of crystals. II., Acta Cryst., 8, 521-529

HARTMAN, P. (1979): Zum Verständnis des Mineralwachstums., Fortschr. Miner., 57, 2, 127-171

HIEKE, M. (1976): Die Struktur der Oberfläche fester Körper. - Kristall und Technik, 11, 3, 255-263

HOHNKE, D.K., HOLLOWAY, H. & HURLEY, M.D. (1976): Epitaxial lead chacogenide films: orientations on substrates with the fluorite structure. - Thin Solid Films, 38, 49. 55

HOLLOWAY, H. (1973): Growth and application of epitaxial IV-VI compounds. - J. Nonmetals, 1, 347-354

HONIGMAN, B. (1958): Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen., Dr. Dietrich Steinkopff-Verlag, Darmstadt

HONJO, G. (1976): "Misfit dislocations" in epitaxial thin film growth. - Thin Solid Films, 32, 143-150

HÜBNER, K. (1975): Bindungsladung und Kristallstruktur. - Kristall und Technik, 10, 723-730

HÜBNER, K. (1977): Chemische Bindung und Struktur von Halbleitern und Isolatoren. - Kristall und Technik, 12, 891-902

Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstruktur (1935): Gebr. Borntraeger, Berlin

JACOBI, K., MUSCHWITZ, C.v. & RANKE, W. (1979): Angular resolved UPS of surface states on GaAs ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) prepared by molecular beam epitaxy. - Surface Science, 82, 270-282

KNOTEK, M.L. & FEIBELMAN, P.J. (1979): Stability of ionically bonded surfaces in ionizing enviroments. - Surface Science, 90, 1, 78-90

KOSAKEVITCH, A. (1972): Dissymétrie des cristaux de Galène en epitaxie sur la pyrrhotite d'el-Hammam (Maroc Central) (étude complémentaire). N. Serv. Geol. Maroc, 32, No. 241, 101-105

KOSTOW, F. (1960): Epitaxisches Aufwachsen des Bleiglanzes auf Pyrit (1957, in Miner. S. Bronik Ljwow., 11, 38-41, in russ.) Zentr. Mineral. I, 331

KULLERUD, G. (1969): The lead-sulfur system - AM. J. SCI., Schairer Vol. 267-A, 233-256

LANDRY, M.J. & LANGLEY, R.A. (1979): Optical and physical properties of vacuum-deposited PbS films. - Thin Solid Films, 61, 171-181

LOPEZ-OTERO, A. (1978): Hot wall epitaxy. - Thin Solid Films, 49, 3-57

LOPEZ-OTERO, A. & HUBER, W. (1979): Layer and spiral growth of CoTe epitaxial films. - Surface Science, 86, 167-173

LOTTI, B. (1901): Sui depositi ferriferi dell'Elba e della regione litoranea Tosco-Romana. Rass. Min., 15, 3-6

LUCOVSKY, G. & MARTIN, R.M. (1973): Structure bonding and lattice dynamical properties of the IV-VI compounds. - J. Non-metals, 1, 137-146

MADEY, T.E. (1980): The role of steps and defects in electron stimulated desorption: oxygen on stepped W (110) surfaces. - Surface Science, 94, 483-506

MENZER, G. (1938): Über submikroskopische Verzwilligung. Naturw.: 24/25, 385-387

MENZER, G. (1938): Zwillingsgesetze und regelmäßige Verwachsungen der dichtesten Kugelpackungen - Z. f. Kristall, 99, 378-409

MÖNCH, W. (1977): On the correlation of geometrical structure and electronic properties at clean semiconductor surfaces. - Surface Science, 63, 79-95

MOTHERWELL, S.: A program for plotting molecular and crystal structure, Pluto, unv.

MÜGGE, O. (1901): Über regelmäßige Verwachsungen von Bleiglanz mit Eisenkies und Kupferkies mit Kobalt-Glanz. Tschermaks Min. Petr. Mitt., 20, 349-354

MÜGGE, O. (1903): Die regelmäßigen Verwachsungen von Mineralien verschiedener Art. N. Jb. Min., Beil. 16, 335-475

NANCOLLAS, G.H. (1979): The growth of crystals in solution. - Advances in Colloid and Interface Science, 10, 215-252

NEUHAUS, A. (1939/40): Über Pyrit mit vollkommener Teilbarkeit nach (111). (Anomale Mischkristalle, III. Beitrag). Chem. Erde, 12, 23-41

NEUHAUS, A. (1941): Anomale Mischkristalle und orientierte Abscheidung. Angw.Chem. 51/52, 527-535

NEUHAUS, A. (1942): Das anomale Mischsystem K_2SO_4- Ponceau-Rot. (Anomale Mischkristalle V) Zeit. Krist. A 104, 197-224

NEUHAUS, A. (1942): Über Chinaldinjodäthylat, Pseudoisocyaninchlorid und Pseudoisocyaninjodid (Anomale Mischkristalle VI) Zeit. Krist. A 104, 401-416

NICKEL, E. (1968): Structural stability of minerals with the pyrite, marcasite, arsenopyrite and löllingite structures - Can. Min., 9, 3, 312-321

NISHIOKA, K. (1979): Theory for rotation and translation of islands on a substrate. - Surface Science, 86, 28-35

PAIC, M. & PAIC, V. (1972): Formation of Pb during epitaxial growth of PbS on KCl in a vitreous silica hot wall system. - J. Mater. Sci., 7, 1260-1264

PAIC, M., PAIC, V., DUH, K. & ZEMEL, J.N. (1972): Quasi-static growth of PbS epitaxic films. - Thin Solid Films, 12, 419-425

PASHLEY, W.D. (1956): The study of epitaxy in thin films. Adv. Phys. 5, 173-240

PASHLEY, W.D. (1965): The nucleation, growth, structure and epitaxy of thin films. Adv. Phys. 14, 327-416

PAULING L. (1973): Die Natur der chemischen Bindung. Nachdruck der 3. Deutschen Aufl. Verlag Chemie GmbH., Weinheim, 620S.

PEARSON, W.B. (1970): A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys, 2, Int. Series in Metal Physics and Physical Metallurgy, Pergamon Press, N.Y., Paris, Braunschweig

POGUE, J.E. (1911): Mineralogische Notizen, Z. Krist. 49, 225-228

PREWITT, C.T. & RAJAMANI, V. (1974): Electron interactions and chemical bonding in sulfides - in Sulfide Mineralogy, Short Course Notes, 1, Min. Soc. Am.

PUSKEPPEL, A. & HARSDORFF, M. (1976): Epitaxial nucleation of Au on KBr (100) surfaces. - Thin Solid Films, 35, 99-112

ROBINS, J.L. (1979): Problems and progress in describing quantitatively the development of the thin film deposits. - Surface Science, 86, 1-13

ROYER, M.L., (1928): Recherches experimentales sur 1'epitaxie ou orientation mutuelle de cristaux d'espèces differentes. Bull. Soc. Franc. Min. 51, 7-159

SALEM, L. & LEFORESTIER, C. (1979): The chemical nature of electro waves in metals. - Surface Science, 82, 390-412

SANTORO, F. (1957): Observazioni morfologiche sui cristalli di pirite della fiumara di Valanidi (Reggio Calabria) Rendiconti d. Soc.Min. Ital., 13, 351-371

SCHACHNER-KORN, D. (1960): Bravoitführende Bleizinkvererzungen im Devon und Buntsandstein der Nordeifel. N. Jb. Miner., Abh. 94, 469-478

SCHNEIDERHÖHN, H. (1922): Entmischungserscheinungen innerhalb von Erzmischkristallen und ihre Bedeutung für Lagerstättenkunde und Aufbereitung. Met. u. Erz, 19, 501-508, 517-526

SEIFERT, H. (1935): B - Allgemeine Mineralogie und Kristallographie. Die anomalen Mischkristalle, Fort. Min. Kristall. und Petrol., 19, 103-182

SEIFERT, H. (1936): Die anomalen Mischkristalle II. Fort. Min. Kristall. und Petrol., 20, 324-455

SEIFERT, H. (1937): Die anomalen Mischkristalle III. Fort. Min. Kristall. und Petrol., 22, 185-488

SEKI, Y. (1972): Lower-grade stability limit of epidote in the light of natural occurences. - J. Geol. Soc. of Japan, 78, 405-413

SHARMA, N.C., PANDYA, D.K., SEHGAL, H.K. & CHOPRA, K.L. (1979): Electroless deposition of epitaxial Pb_{1-x} H_x S-films. Thin Solid Films, 59, 157-164

SHIMAOKA, G. (1979): Preferential epitaxy of evaporated thin films produced by charged particles on NaCl substrates. - Surface Science, 86, 182-188

SLIFKIN, L. (1978): Ion transport in simple ionic crystal. - Semiconductors and Insulatores, 3, 393-402

SLOAT, C.A. & MENZIES, A.W.C. (1931): Phenomena due to forces at crystal faces as studied by mutual orientation. J. Phys. Chem. 35, Part II, 2005-2021

SOMORJAI, G.A. (1976): Reactions on single crystal surfaces. - Accounts of Chemical Research, 9, 248-256

SPANGENBERG, K. & NEUHAUS, A. (1930): Künstlich gefärbte Kristalle als Beispiele sogenannter anomaler Mischkristalle und ihre mineralchemische Bedeutung, Chem. Erde, 5, 437-528

STRANSKI, I.N. (1956): Proprietés des surfaces de cristaux. Facies cristallines à l'état pur et en présence de substances étrangeres. Bull. Soc. Franc. Min. Cristall., 79, 359-382

SUSUKI, T. (1962): On the internal structure of pyrite., SC. Rep. Tohoku Univ., 3°s., 8, 1 . Sendai, Japan

TAGA, Y., ISOGAI, A. & NAKAJIMA, K. (1979): LEED-AES study of sulfide single cristals. - Surface Science 86, 591-600

TAKAYANAGY, K., YAGI, K. & HONJO, G. (1978): Roles of lattice fitting in epitaxy. - Thin Solid Films, 48, 137-152

TANELLI, G. (1977): I giacimenti a skarn della Toscana. - Rendiconti S.I.M.P., 33, 875-903

VENABLES, J.A. (1978): Kinetic studies of nucleation and growth at surfaces. - Thin Solid Films, 50, 357-369

VOOK, R.W. & HO, J.H. (1979): The annealing of misfit dislocations in the (111) Cu/(111) Cu_2O System. - Thin Solid Films, 58, 153-158

VULTEE, J. v. (1950/51): Die orientierten Verwachsungen der Mineralien. Fort. Min. 29/30, 297-378

WALLERANT, M.F. (1902): Sur les groupements de cristaux d'espèces différentes. Bull. Soc. Franc. Min. Crist. 25, 180-222

WARNER, M. JR. & FORDEMWALT, J.N. (1965): Integrated circuits-Motorola series in solid state electronics-design, principles and fabrication. Engineering staff, Motorola Inc., Mc-Graw-Hill (N.Y., San Francisco, Toronto, London, Sidney)385 s.

WASSERSTEIN, B. (1951): Precision lattice Measurements of Galena-Am. Min., 36, 102-115

WOOD, E. (1963): Crystal orientation manual, Columbia Univ. Press, N.Y., London, 75 s.

WYCKOFF, R.W.G. (1965): Crystal structures 2nd. Ed., 1, Interscience Publishers, N.Y., London, Sydney

YAGI, K., TAKAYANAGI, K., KOBAYASHI, G., OSAKABE, N., TANISHIRO, Y., & HONJO, G.(1979): Surface study by an UHV-electron microscope.- Surface Science, 86, 174-181

YAMADA, Y. & YOSHIDA, K. (1979): Epitaxy of titanium oxide evaporated films.- Surface Science, 86, 161-166

YANAGIHARA, T. (1979): The structure of indium particles grown in ultra-high vacuum on potassium chloride substrates. - Surface Science, 86, 62-67

L E B E N S L A U F

Name	CRISTINA MARIA WIEDEMANN, geb. PINHEIRO DE CAMPOS
Geburtstag	26. März 1949
Geburtsort	ALEGRE, Prov. ESP. SANTO, BRASILIEN
Eltern	NEWTON MONTEIRO DE CAMPOS, Pilot DAGMAR PINHEIRO DE CAMPOS, Hausfrau
Familie	verh. mit ANDREAS WIEDEMANN, Dipl. Wirtschaftsingenieur zwei Kinder: GISELE und DANIEL
Schulen	1955-59: Volkschule in Rio de Janeiro 1960-67: Gymnasium in Rio de Janeiro
Studium	Feb. 1968: Geologiestudium an der UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO Okt. 1970: Sprachdiplom für Französisch Dez. 1972: Diplom in Geologie an der UNIV. FEDER. R.D.J. Nov. 1973-76: Studium der Geologie an der LMU-München und Beginn der Dissertationsarbeit
Beruf	Seit März 1978: Vertreter e. Assistentenstelle an der UNIV. FEDER. R.D.J. (BRASILIEN)